

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE

BAND 400.

MIT EINER FIGURENTAFEL.



LEIPZIG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG

1913.

Inhaltsanzeige des 400. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg:	
I. Zincke, Th., Über Arylschwefelchloride. (Zweite Mitteilung.)	1
II. Derselbe, Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride. (Sechszwanzigste Mitteilung.)	27
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen:	
Kötz, Arthur, Alicyclische Halogenketone. (Zweite Abhandlung.) Über Monohalogenmonoketone aus penta-, hexa- und heptacyclischen Ketonen; von A. Kötz, K. Blendermann, E. Kárpáti und R. Rosenbusch	47
Derselbe, Über Cycloketonalkohole. Über α -Oxyketone der Cyclohexanon- und Cycloheptanonreihe; von Arthur Kötz, K. Blendermann, R. Rosenbusch und E. Sirringhaus	55
Derselbe, Ungesättigte Ringketone. Über Cyclohexen-2-one-1 und das Cyclohepten-2-on-1 (Tropilen); von A. Kötz, K. Blendermann, F. Mähner und R. Rosenbusch	72
Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Upsala:	
Widman, Oskar, Über die Konstitution der sogenannten α - und β -Halogendiphenacyle	86
Almström, G. Karl, Über einige Pyridazin- und Pyrrolabkömmlinge	131

Zweites und drittes Heft.

	Seite
Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.	
Willstätter, Richard, Untersuchungen über Chlorophyll.	
XXII. Willstätter, Richard, Max Fischer und Lennart Forsén. Über den Abbau der beiden Chlorophyllkomponenten durch Alkalien	147
XXIII. Willstätter, Richard, und Max Fischer. Die Stammsubstanzen der Phylline und Porphyrine .	182
Mitteilung aus dem Laboratorium des Hofmannhauses in Berlin.	
Jacobson, P., und H. Jost. Über einige benzylierte Pyrazolkörper und einen eigenartigen Fall von Autoalkylierung	195
Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.	
Weinland, R. F., und Alfred Herz. Über Eisenverbindungen der Phenole. V. Über Eisenverbindungen der Salicylsäure	219
Mitteilung aus dem anorg. Laboratorium der Universität Bern.	
Kohlschütter, V., Die Formen des Arsens I. Über das graue und braune Arsen; von E. Frank und C. Ehlers. (Mit einer Tafel)	268
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule in Berlin.	
Semper, Leopold, und Leo Lichtenstadt. Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Anilinois-nitrosoessigester	302
Mitteilung aus dem allgemeinen chemischen Laboratorium der königlichen Hochschule Florenz.	
Cusmano, Guido. Die Hydrierung der Santonine. Darstellung eines Dihydrosantonins	332
Berichtigungen	337
Sachregister	339
Formelregister	350
Autorenregister	379

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

400. Band.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

(Eingelaufen am 7. Juli 1913.)

I. Über Arylschwefelchloride;

von Th. Zincke.

[Zweite Mitteilung.¹⁾]

Die Untersuchung der *Arylschwefelchloride* ist zunächst mit dem *p-Nitrophenylschwefelchlorid* fortgesetzt worden, hat aber nur wenig prinzipiell Neues erbracht. Auch hier ist es nicht gelungen, das wichtigste und interessanteste Umsetzungsprodukt, das *Schwefelhydroxyd*: $C_6H_4(NO_2)S.OH$ zu isolieren; das *Oxyd*, sowie auch der *Methyläther* haben sich dagegen darstellen lassen.

Inzwischen hat aber Fries²⁾ aus dem α -Chloranthrachinon ein *Schwefelhydroxyd*, $C_{10}H_7O_2.S.OH$, dargestellt. Die Verbindung ist ziemlich beständig, von roter Farbe, ihre Alkalisalze sind dunkelgefärbt, in Wasser mit blauer Farbe löslich. Damit ist die Existenz *organischer Schwefelhydroxyde* außer Frage gestellt und auch wohl hinreichend bewiesen, daß die Farbreaktionen, welche die

¹⁾ Erste Mitteilung, diese Annalen 391, 55 (1912).

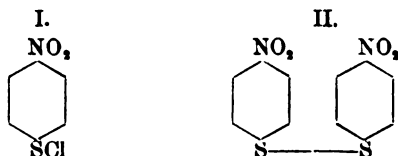
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2965 (1912). Fries bezeichnet die *Schwefelhydroxyde* als *Sulfensäuren*, eine Bezeichnung, die ganz zweckmäßig ist, wenn auch vielleicht die einfachen Verbindungen: $C_6H_5.S.OH$, $C_{10}H_7.S.OH$ usw. kaum sauren Charakter zeigen werden. Die *Mercaptane* könnte man dann *Sulfensäuren* nennen, wie dieses auch schon von anderer Seite in Vorschlag gebracht worden ist.

Nitrophenylschwefeloxyde mit Alkali geben, auf der Bildung von *Schwefelhydroxyden* beruhen, wie dieses auch von vornherein angenommen wurde.¹⁾

Über p-Nitrophenylschwefelchlorid und Umwandlungsprodukte,

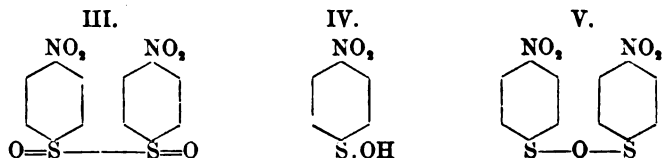
von Th. Zincke und S. Lenhardt.

Das p-Nitrophenylschwefelchlorid (I) wird durch Einwirkung von Chlor auf p,p'-Dinitrodiphenyldisulfid (II) in Chloroformlösung dargestellt.



In seinem Verhalten gleicht es der entsprechenden o-Verbindung²⁾, ist aber viel zersetzlicher. In trockner Luft hält es sich, in feuchter tritt bald Zersetzung ein, wobei unter Abgabe von Salzsäure *Disulfid* (II) und *Disulfoxyd* (III) sich bilden. Diese leichte Zersetzbarkeit zeigen auch einige der aus dem Chlorid (I) entstehenden Derivate, wodurch die Darstellung derselben erschwert wird.

Das *Hydroxyd* (IV) hat, wie schon bemerkt wurde, hier ebensowenig isoliert werden können, wie in der Orthoreihe; es ist augenscheinlich wenig beständig. Das *Oxyd* (V) läßt sich dagegen leicht darstellen.



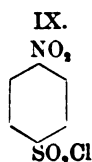
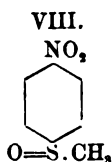
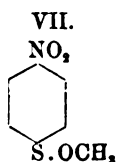
¹⁾ Diese Annalen **391**, 58—69 (1912).

²⁾ Diese Annalen **391**, 57 (1912).

Es entsteht schon, wenn das Chlorid in Methyl- oder Äthylalkohol gelöst wird oder wenn man die Eisessiglösung des Chlorids mit etwas Wasser versetzt. Auch beim Behandeln des Chlorids mit Wasser allein bildet sich das Oxyd (V), die Reaktion geht aber weiter, es entsteht immer etwas *Disulfid* (II) und *Disulfoxyd* (III). Beide Verbindungen bilden sich auch, wenn das Chlorid mit Eisessig gekocht wird oder länger mit Methyl- oder Äthylalkohol in Berührung bleibt.

Alkali löst das *Oxyd* (V) bei Gegenwart von etwas Alkohol mit tief kirschroter Farbe; die Lösung enthält fraglos ein Alkalisalz des *Hydroxyds* (IV), welches aber wenig beständig ist. Es tritt bald Entfärbung ein, *Disulfid* (II) scheidet sich ab und die Lösung enthält *p-Nitrobenzolsulfinsäure* (VI). In gleicher Weise verhält sich das *Disulfoxyd* (III).

Von den Äthern des p-Nitrophenylschwefelhydroxyds haben wir nur den *Methyläther* (VII) dargestellt, er ist weniger beständig wie die isomere Verbindung der o-Reihe, verhält sich aber im übrigen ebenso. Salzsäure, sowie auch Alkali zersetzen den Äther, man erhält die Zersetzungsprodukte des Oxyds bzw. des Chlorids (vgl. den experimentellen Teil). Das isomere *Sulfoxyd* (VIII) ist dagegen beständig.



Die hier erwähnten Umsetzungen der p-Nitrophenylschwefelverbindungen entsprechen durchaus denen der isomeren o-Verbindungen; ihr Verlauf wird jedenfalls der gleiche sein. Wir sehen deshalb von weiteren Erörterungen ab und verweisen auf die erste Mitteilung.¹⁾

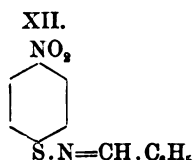
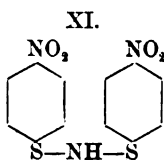
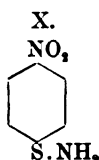
Von Salpetersäure wird das *p-Nitrophenylschwefel-*

¹⁾ Diese Annalen 391, 57 (1912).

chlorid, ebenso wie die o-Verbindung, zum *Sulfochlorid* (IX) und zur *Sulfonsäure* oxydiert. Gleichzeitig entsteht infolge der leichten Zersetzbarkeit des Chlorids etwas *Disulfoxyd* (III).

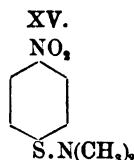
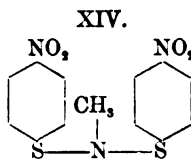
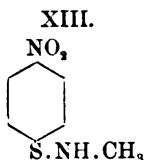
Weiter ist dann noch das Verhalten des *p*-Nitrophenylschwefelchlorids gegen *Ammoniak*, *Alkyl-* und *Arylamine* untersucht worden; auch hier zeigt es weitgehende Übereinstimmung mit der o-Verbindung.

Von Ammoniakderivaten sind zwei dargestellt worden, das *Amin* und das *Imin* (X und XI):



Das *Amin* ist leicht zersetzlich, es gibt keine Acetylverbindung, reagiert aber mit *Benzaldehyd* unter Bildung von Verbindung XII, verhält sich in dieser Beziehung also nicht wie ein Säureamid.

Mit *Methylamin* sind ebenfalls zwei Verbindungen erhalten (XIII und XIV), mit *Dimethylamin* nur eine (XV).

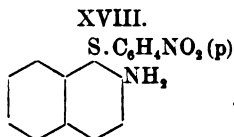
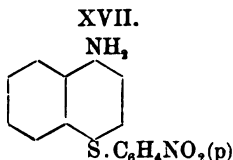
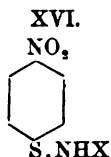


Trimethylamin wirkt nur als Base; es entsteht ein Gemisch von *Disulfid* (II) und *Disulfoxyd* (III).

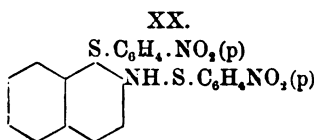
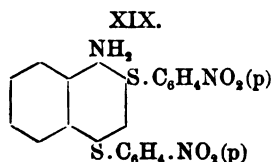
Von Arylaminen haben wir *Anilin*, *p*-*Toluidin*, α - und β -*Naphthylamin*, sowie *Dimethylanilin* mit dem *p*-Nitrophenylschwefelchlorid in Reaktion gebracht.

Anilin und *p*-*Toluidin* reagieren in derselben Weise wie Methylamin. Die entstehenden Verbindungen entsprechen der Formel XVI ($X = C_6H_5, C_6H_4.CH_3$), Kohlenstoff-Schwefelbindung tritt nicht ein. Von Salzsäure werden diese Derivate unter Rückbildung des *Chlorids* zersetzt, das dann weiter in *Disulfid* (II) und *Disulfoxyd* (III) übergeht.

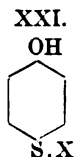
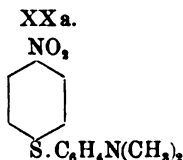
Mit α - und β -Naphthylamin haben sich, im Gegensatz zu dem Verhalten des o-Nitrophenylschwefelchlorids derartige Verbindungen nicht erhalten lassen; es entstehen sofort *Sulfide*, das Schwefelatom bindet sich an Kohlenstoff unter Bildung der Verbindungen XVII und XVIII.



Läßt man auf die *Naphthylaminderivate* (XVII und XVIII) weiter p-Nitrophenylschwefelchlorid einwirken, so tritt noch ein Rest S.C₆H₄NO₂ ein. Bei der α -Verbindung (XVII) bildet sich ein *Disulfid* (XIX), während aus dem β -Derivat (XVIII) die Verbindung XX entsteht, ganz in Übereinstimmung mit den in der o-Reihe gemachten Beobachtungen.



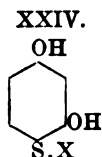
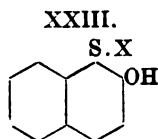
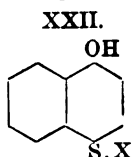
Mit *Dimethylanilin* endlich entsteht wieder ein Sulfid, das der Formel XXa entspricht.



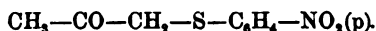
Das Vorhandensein der NH₂-Gruppe in den Verbindungen XVII, XVIII, XIX läßt sich durch Salzbildung, Acetylieren und Überführen in Diazoniumsalze ohne Schwierigkeit nachweisen. Die Verbindung XX gibt dagegen derartige Derivate nicht, sie wird durch

Salzsäure gespalten unter Rückbildung der Verbindung XVIII.¹⁾

Gegen *Phenole* verhält sich das p-Nitrophenylschwefelchlorid genau wie die o-Verbindung; es bilden sich *Oxysulfide*. Ausgeführt sind die Versuche mit *Phenol*, α - und β -*Naphthol* und mit *Resorcin*; die Formeln XXI bis XXIV drücken die entstehenden Verbindungen aus ($X = C_6H_4NO_2$).



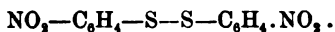
Auch mit *Aceton* tritt das p-Nitrophenylschwefelchlorid leicht in Reaktion unter Bildung der Acetonylverbindung:



Mit Cyankalium läßt sich das Schwefelchlorid in ein *Rhodanid* überführen, identisch mit der von Müller²⁾ aus p-Nitranilin dargestellten Verbindung.

Experimenteller Teil.

Darstellung des p,p'-Dinitrodiphenyldisulfids,



Nach den Angaben von Wohlfart³⁾ und von Brand⁴⁾ läßt sich das zuerst von Willgerodt⁴⁾ beschriebene *Disulfid* durch Einwirkung von Natriumdisulfid auf p-Nitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung leicht in reinem Zustand (Schmelzp. 181°) darstellen. Blanksma⁵⁾, von dem diese Methode herrührt, fand dagegen, in Übereinstimmung

¹⁾ Vgl. über diese verschiedenen Reaktionen auch die erste Mitteilung, diese *Annalen* **391**, 57 (1912).

²⁾ Zentralbl. **1906** II, 1588.

³⁾ Journ. prakt. Chem. [N. F.] **66**, 551 (1902).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1763 (1912).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 331 (1885).

⁶⁾ Zentralbl. **1901** I, 1364.

mit den Angaben von Leuckart¹⁾, den Schmelzpunkt zu 170°; er hält es für möglich, daß es sich hier um zwei verschiedene Formen handelt. Unsere Beobachtungen stimmen mit denen von Blanksma überein; wir haben, nach der Vorschrift von Wohlfart arbeitend, niemals ein Produkt vom Schmelzp. 181° erhalten können. Das Rohprodukt schmolz bei 140°, nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 170°. Zwei verschiedene Formen des *Disulfids* dürften aber wohl kaum vorliegen, es werden Verunreinigungen sein, welche den Schmelzpunkt herabdrücken. Als das Rohprodukt in *p-Nitrophenylmercaptan* übergeführt und dieses oxydiert wurde, erhielten wir sofort ein Produkt vom Schmelzp. 181°.²⁾

Die angewandte Methode ist folgende: Man löst 250 g *p*-Nitrochlorbenzol in 600 ccm Alkohol (94—95 Proz.), erhitzt die Lösung zum Sieden und trägt innerhalb einer halben Stunde in kleinen Mengen das durch Zusammenschmelzen von 200 g krystallisiertem Schwefelnatrium mit 28 g Schwefel erhaltene Natriumdisulfid ein. Man erhitzt dann noch am Kühler 2 Stunden zum Sieden, läßt erkalten, saugt ab und wäscht zur Entfernung des Chlornatriums gut mit Wasser aus. Ausbeute etwa 75 Proz. der berechneten.

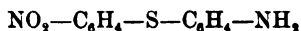
120 g dieses Rohproduktes werden am Rückflußkühler mit 400 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und durch den Kühler innerhalb 15 Minuten eine konz. wäßrige Lösung von 48 g krystallisiertem Natriumsulfid und 24 g Ätznatron zugesetzt. Unter kräftigem Schütteln kocht man bis alles in Lösung gegangen ist, was in 10—15 Minuten der Fall sein soll. Dann wird mit der 8—10 fachen Menge Wasser verdünnt, das Abgeschiedene abfiltriert und das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure versetzt.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [N. F.] **41**, 199 (1890).

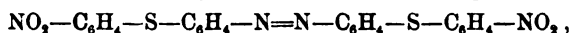
²⁾ Auch Bamberger und Kraus [Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 282 (1896)] und Kehrmann und Bauer [Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2362 (1896)] fanden den Schmelzpunkt bei 181°; ebenso Ekbohm [Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 655 (1902)].

Das Mercaptan scheidet sich aus, es wird rasch abfiltriert, in warmem Alkali unter Zusatz von wenig Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und wieder mit Salzsäure ausgefällt. Das Mercaptan ist jetzt genügend rein, es wird abgesaugt, in heißem Eisessig gelöst und mit Eisenchlorid oxydiert. Nach dem Erkalten saugt man ab und krystallisiert aus Eisessig um. Weiße, glänzende Nadeln, vom Schmelzp. 181° . (Ausbeute, auf Nitrochlorbenzol berechnet, 40—50 Proz. der berechneten.)

Die auf Zusatz von Wasser aus der alkoholisch-alkalischen Lösung ausgefallenen Produkte (vgl. oben) bestehen der Hauptsache nach aus dem von Kehrman und Bauer¹⁾ schon beschriebenen *p,p'-Nitroaminodiphenylsulfid*



und dem *Dinitrophenyläther des Azobenzol-p-dimercaptans*



einer Verbindung, welche von Fromm und Wittmann²⁾ aufgefunden worden ist. Die Trennung beider Verbindungen bietet keine Schwierigkeiten. Das *Nitroaminosulfid* kann durch heiße verdünnte Salzsäure in Lösung gebracht werden. Nach dem Wiederausfällen durch Ammoniak wird es aus Benzol umkrystallisiert. Es wurden gelbe, derbe Kryställchen vom Schmelzp. 142° erhalten; die daraus dargestellte *Acetylverbindung* krystallisierte in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 191° .

Der in verdünnter Salzsäure unlösliche Teil wurde durch Umkrystallisieren aus Eisessig und dann aus Benzol gereinigt. Goldglänzende, rötlichgelbe Nadelchen vom Schmelzp. 164° ; identisch mit der von Fromm und Wittmann dargestellten Verbindung. (Ber.: S 13,07. Gef.: S 12,88.)

Beide Verbindungen sind zum Teil jedenfalls erst bei der Behandlung des rohen Disulfids mit Alkali und Natriumsulfid in alkoholischer Lösung entstanden.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2362 (1896).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2266 (1908).

Bei einem dahin gehenden direkten Versuch wurden 10 g Disulfid mit 150 ccm Alkohol (94—95 Proz.) und einer Lösung von 6 g Ätznatron in 30 ccm Wasser 20 Minuten gekocht, die Lösung dann mit der 10 fachen Menge Wasser verdünnt, vom Ausgeschiedenen abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert. Es entwich in Menge Schwefeldioxyd, und *Nitrophenylmercaptan* (6 g) schied sich ab. Der in Alkali nicht lösliche Teil bestand im wesentlichen aus *p,p'*-*Nitroaminodiphenylsulfid* und dem *Dinitrophenyläther* des *Azobenzoldimercaptans*, die, wie oben angegeben, getrennt wurden.¹⁾

p-Nitrophenylschwefelchlorid,



Reines feingepulvertes *p,p'*-Dinitrodiphenyldisulfid wird in der 10 fachen Menge Chloroform gut verteilt und unter Kühlung und Ausschluß der Luftfeuchtigkeit trocknes Chlor eingeleitet. Die Einwirkung erfolgt rasch und das Disulfid geht mit orangegelber Farbe in Lösung. Nach kurzem Stehen dunstet man das Chloroform im Vakuum über Paraffin ab, wobei das Schwefelchlorid kristallisiert und genügend rein zurückbleibt.

Das *p*-Nitrophenylschwefelchlorid bildet, auf die angegebene Weise dargestellt, schöne gelbe, glänzende Schuppen vom Schmelzp. 52°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, läßt sich aber aus Benzin oder besser aus Hexan umkristallisieren, wobei aber immer etwas *Disulfid* entsteht.

0,1911 g gaben 0,1426 AgCl und 0,2354 BaSO₄.

	Ber. für C ₆ H ₄ NO ₂ SCl	Gef.
Cl	18,71	18,46
S	16,91	16,93

Im Gegensatz zu der *o*-Verbindung ist das *p*-Nitrophenylschwefelchlorid recht unbeständig; beim Liegen an der Luft zersetzt es sich rasch, wobei Chlorwasserstoff

¹⁾ Vgl. auch die Versuche von Fromm u. Wittmann a. a. O.

frei wird, es entsteht ein Gemisch von *Disulfid* und *Disulfozyd*. An trockner Luft ist es dagegen haltbar.

Das *p*-Nitrophenylschwefelchlorid ist wie die o-Verbindung sehr reaktionsfähig, es reagiert mit Wasser, Alkoholen, Phenolen, Ammoniak und Aminen, doch lassen sich einige dieser Umsetzungen weniger leicht ausführen wie bei der o-Verbindung und verlaufen nicht immer in der gleichen Weise. (Vgl. im übrigen die Einleitung.)

Einwirkung von Salpetersäure. Überführung in p-Nitrophenylsulfochlorid, *p*-Nitrobenzolsulfosäure und *p,p'*-Dinitrodiphenyldisulfozyd. Man löst 1 Tl. *p*-Nitrophenylschwefelchlorid in 5 Tln. Eisessig, erhitzt und setzt sofort 1 Tl. warme Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) hinzu. Die Oxydation tritt rasch ein und beim Erkalten scheidet sich ein Gemisch des *Säurechlorids* mit dem *Disulfozyd* aus, welches durch Benzin leicht getrennt werden kann. Das *Säurechlorid* zeigt den Schmelzp. 80,5°, es ist identisch mit der von Ekbohm¹⁾ dargestellten Verbindung. (Ber.: S 14,47; Cl 16,00. Gef.: S 14,53; Cl 15,91.) Das *Disulfozyd*, aus Eisessig umkrystallisiert, schmolz bei 179 bis 180°, es stimmte in allen Eigenschaften mit dem auf anderem Wege dargestellten überein (vgl. unten).

Die Salpetersäurelösung enthält noch die *p*-Nitrobenzolsulfosäure, welche nach dem Abdampfen als harte, weiße Krystallmasse hinterbleibt; über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, enthält sie annähernd 2 Mol. Krystallwasser.²⁾

I. 0,1376 g gaben 0,1380 BaSO₄.

II. 0,1480 g verloren bei 140° 0,0208 H₂O.

Ber. für C ₆ H ₅ O ₆ NS, 2H ₂ O		Gef.
S	13,41	13,78
H ₂ O	15,05	14,05

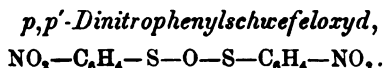
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 651 (1902). Sehr leicht erhält man das *Sulfochlorid* auch durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf das *Disulfid* in Eisessigsuspension.

²⁾ Blanksma (Zentralbl. 1901 I, 1363) erwähnt den Wassergehalt nicht.

Einwirkung von Methyl- und Äthylalkohol. Die Einwirkung verläuft zunächst sehr einfach, es entsteht *p,p'-Dinitrophenylschwefeloxyd* (V); bei längerer Einwirkung des Alkohols zersetzt sich das Oxyd wieder, man erhält ein Gemisch von *Disulfid* und *Disulfoxyd*. (Vgl. die Einleitung und das Oxyd.)

Einwirkung von Cyankalium. Überführung in p-Nitrophenylrhodanat. Man löst das Chlorid in 5—6 Tln. Eisessig und setzt unter Umrühren langsam feingepulvertes Cyankalium in geringem Überschuß zu, läßt 12 Stunden stehen und fällt mit Wasser aus. Die anfangs ölige, aber beim Auswaschen mit Wasser bald festwerdende Ausscheidung wird aus Benzol oder Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Glänzende Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 130°, identisch mit der von Müller¹⁾ aus p-Nitranilin dargestellten Verbindung (Ber.: S 17,81. Gef.: S 18,08).



Das Oxyd entsteht bei der Einwirkung von Wasser auf das Chlorid, die Reaktion verläuft aber nicht glatt; bessere Resultate erhält man bei Anwendung von verdünntem Eisessig oder von Alkohol.

Man löst das Chlorid in 5—6 Tln. kaltem Eisessig und setzt in kleinen Anteilen Wasser zu; das Schwefeloxyd scheidet sich fast augenblicklich ab, es wird sofort abfiltriert. Oder man trägt das Chlorid in Methyl- oder Äthylalkohol ein, es löst sich mit gelber Farbe und gleich darauf scheidet sich das Oxyd ab. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Benzol.

Das Oxyd bildet glänzende, gelbe Blättchen, bei 126° schwärzt es sich und schmilzt unter Zersetzung bei 160°. Beim Erhitzen im Proberohr tritt Verpuffung ein. In Benzol, Chloroform und Eisessig ist das Oxyd ziemlich löslich, in Alkohol, Äther und Benzin löst es sich schwer.

¹⁾ Zentralbl. 1906 II, 1588.

- I. 0,2082 g gaben auf nassem Wege verbrannt 0,3375 CO₂.
 II. 0,1912 g „ 0,2784 BaSO₄.

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₁ H ₈ O ₃ N ₂ S ₂	I	II
C	44,41	44,21	—
S	19,78	—	20,0

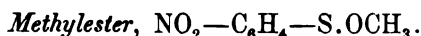
Wie die isomere o-Verbindung wird das Oxyd durch Salzsäure oder durch Phosphorpentachlorid wieder in das Chlorid zurückverwandelt. Gegen Methyl- und Äthylalkohol ist es wenig beständig; in Berührung damit zersetzt es sich in 1—2 Tagen vollständig, es entsteht *Disulfid* und *Disulfoxyd*. Ähnlich wirkt Eisessig; Erhitzen beschleunigt diese Umsetzungen. Alkali spaltet das *Oxyd* unter Bildung der leicht zersetzlichen Salze des *Hydroxyds*.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Man reibt das Oxyd mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid zusammen; es tritt bald Erwärmung und Bildung eines roten Öls ein, dem man mit Chloroform das entstandene *p-Nitrophenylschwefelchlorid* entzieht. Die Chloroformlösung läßt man im Vakuum abdunsten und erhält so das Chlorid genügend rein. Auch durch konz. Salzsäure kann man das Oxyd zersetzen, das Chlorid läßt sich aber nicht isolieren, man erhält nur seine Zersetzungsprodukte.

Einwirkung von Alkali. Übergießt man das *Oxyd* mit Alkohol und setzt Alkali zu, so geht es mit tief kirschroter Farbe in Lösung, wobei sich fraglos ein Salz des *p-Nitrophenylschwefelhydroxyds* bildet. Wie bei der o-Verbindung ist das Salz wenig beständig; säuert man die rote Lösung an, so entfärbt sie sich sofort und ein Gemisch von *Disulfid* und *Disulfoxyd* scheidet sich aus. Auch beim Stehen der Lösung tritt Zersetzung ein; sie nimmt langsam eine hellere Farbe an und wird schließlich — in etwa 1 Stunde — rein gelb. Die Lösung enthält jetzt *p-Nitrobenzolsulfinsäure*, während sich *Disulfid* abscheidet. Wird die frisch bereitete rote alkalische Lösung mit Bleiacetat versetzt, so entsteht ein brauner Niederschlag, der sich aber rasch entfärbt.

Ester des p-Nitrophenylschwefelhydroxyds.

Die Ester sind hier schwieriger darzustellen wie in der o-Reihe, da sie sich leicht zersetzen. Der *Methylester* verhält sich in dieser Beziehung ähnlich wie der *Phenylester* der o-Verbindung.¹⁾ Wir haben uns mit der Darstellung des *Methylesters* begnügt und zum Vergleich noch das isomere *Sulfoxyd* dargestellt.



Man löst das Chlorid in der 10 fachen Menge Benzol und setzt unter gutem Umschütteln langsam etwas mehr als die berechnete Menge frisches, völlig trocknes und gepulvertes Natriummethylat zu. Das Schütteln wird dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde fortgesetzt, die fast farblose Lösung vom Kochsalz abfiltriert und im Vakuum verdunstet. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, welches mit wenig Methylalkohol aufgenommen wird, wobei ein schwer löslicher Körper zurückbleibt, der zum Teil aus dem vorhin beschriebenen Oxyd besteht. Die Methylalkohollösung läßt man im Vakuum möglichst rasch abdunsten, wobei sich Nadeln abscheiden, die man absaugt oder abpreßt, ehe der Methylalkohol ganz verdunstet ist. Aus Methylalkohol oder aus Hexan lassen sich die Nadeln umkrystallisieren.

Der *Methylester* bildet lange blaßgelbe Nadeln vom Schmelzpt. 49°; in Benzol ist er leicht löslich, weniger in Methylalkohol, Benzin oder Hexan.

0,1394 g gaben 0,1791 BaSO₄.

Ber. für C ₇ H ₅ O ₃ NS		Gef.
S	17,32	17,65

Beim Liegen an feuchter Luft zersetzt sich der Ester, wobei *Disulfid*, *Disulfoxyd* und etwas *Oxyd* entsteht. Bei Gegenwart von Alkohol wird er durch Alkali rasch verseift, es bildet sich eine tiefrote Lösung, welche die gleichen Erscheinungen zeigt, wie die Lösung des Oxydes.

¹⁾ Diese *Annalen* 391, 71 (1912).

Auch durch konz. Salzsäure läßt sich der Ester leicht verseifen, man erhält die Zersetzungsprodukte des Chlorids bzw. des Hydroxyds: *Disulfid* und *Disulfoxyd*.

p-Nitrophenylmethyldisulfoxyd, $\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—S(CH}_3\text{)O}$.

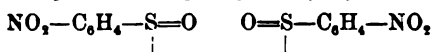
Diese mit dem Methylester isomere Verbindung erhält man durch Oxydation des schon bekannten *p*-Nitrophenylmethyldisulfids.¹⁾ 1 g wird mit 5 ccm Salpetersäure (1,15 spez. Gew.) zum Sieden erhitzt und unter Aufkochen so lange tropfenweise konz. Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) zugesetzt, als noch starke Entwicklung brauner Dämpfe eintritt. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfoxyd ab; durch Umkrystallisieren aus Benzol oder aus Wasser wird es gereinigt.

Weißes Blättchen oder breite Nadeln vom Schmelzpunkt 149°, in Eisessig leicht löslich, schwerer in Benzol, Alkohol und Wasser.

0,1463 g gaben 0,1820 BaSO₄.

	Ber. für C ₇ H ₇ O ₃ NS	Gef.
S	17,32	17,09

p,p'-Dinitrophenyldisulfoxyd,



Das schon von Ekbohm erwähnte Disulfoxyd²⁾ entsteht neben dem *Disulfid* bei verschiedenen Reaktionen, so z. B. bei der Einwirkung von Ätznatron auf *p*-Nitrophenylschwefelchlorid in Benzollösung, ferner beim Kochen des Chlorids mit Eisessig. Auch aus dem Oxyd bildet es sich durch Behandlung mit Eisessig oder Methylalkohol (vgl. oben).

Das bei diesen Reaktionen entstehende Gemisch von Disulfid und Disulfoxyd läßt sich durch Umkrystallisieren sehr schwer trennen. Aus Benzol erhält man einheitlich aussehende Blättchen vom Schmelzpt. 159°, die zu

¹⁾ Aus dem Mercaptan durch Einwirkung von Methylsulfat in alkalischer Lösung dargestellt.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 660 (1902).

gleichen Teilen aus *Disulfid* und *Disulfoxyd* bestehen (Ber.: S 19,83. Gef.: S 19,92). Behandelt man das Gemisch mit Bromwasserstoff-Eisessig, so wird das *Disulfoxyd* reduziert und man erhält reines *Disulfid* vom Schmelzp. 181°. Aus Eisessig krystallisiert das Gemisch nicht einheitlich, man erhält Blättchen und lange Nadeln nebeneinander, die sich durch Auslesen trennen lassen. Schmelzp. der Blättchen 180°, der Nadeln 181°.

In reinem Zustande erhält man das *Disulfoxyd* leicht durch Einwirkung von *p*-Nitrophenylschwefelchlorid auf das *Silbersalz* der gleich zu besprechenden *p*-Nitrophenylsulfinsäure in ätherischer Lösung. So dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert, bildet es glänzende weiße Blättchen vom Schmelzp. 180—181°. In Eisessig und Benzol ist es löslich, namentlich in der Hitze, Alkohol löst es schwer. Alkoholisches Alkali zersetzt es rasch; es entsteht *Disulfid* und *Sulfinsäure*.

p-Nitrobenzolsulfinsäure,



Schon von Limpricht¹⁾ aus *p*-Nitrophenylnitrobenzolsulfazid dargestellt; Fromm und Wittmann²⁾ erhielten sie aus dem *Disulfid* (II) durch Einwirkung von Alkali. Aus dem *p*-Nitrophenylschwefelchlorid entsteht die Sulfinsäure durch Behandeln mit verdünntem Alkali. Auf 1 Tl. Chlorid wendet man 25 Tle. 2n-Natronlauge an, schüttelt 2 Stunden, filtriert vom ausgeschiedenen Disulfid ab und setzt konz. Salzsäure im Überschuß zu. Ein Teil der Sulfinsäure scheidet sich ab, der Rest wird durch Ausziehen mit Äther gewonnen. Zur Reinigung krystallisiert man aus heißem Wasser.

Die *p*-Nitrophenylsulfinsäure krystallisiert in weißen, breiten Nadeln oder Spießen, in Eisessig und in Alkohol ist sie leicht löslich, schwer in Wasser. Bei 136° sintert

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1240 (1887).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2268 (1908).

sie zusammen, bräunt sich bei weiterem Erhitzen und schmilzt bei 159°.

0,1599 g gaben 0,2017 BaSO₄.

	Ber. für C ₆ H ₅ O ₄ NS	Gef.
S	17,14	17,83

Da Limpricht den Schmelzpunkt zu 120° angegeben hat¹⁾, so wurde die Säure noch auf einem anderen Wege, durch Reduktion des *p*-Nitrobenzolsulfochlorids mit Natriumsulfit, dargestellt. Das Chlorid wurde allmählich in eine kalte konz. Lösung von Natriumsulfit eingetragen und zuletzt auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von Salzsäure fiel die Sulfinsäure aus, sie war vollständig identisch mit der aus dem Schwefelchlorid dargestellten.

Methylester. Aus dem Silbersalz der Säure mit Jodmethyl dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Lange, breite Spieße, welche beim Trocknen leicht in weiße, silberglänzende Blättchen zerfallen, leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol. Schmelzp. 141°.

0,1374 g gaben 0,1603 BaSO₄.

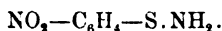
	Ber. für C ₇ H ₅ O ₄ NS	Gef.
S	15,94	16,03

Der *Ester* ist identisch mit dem *Sulfon*, welches durch Oxydation des *p*-Nitrophenylmethylsulfids mit Perhydrol in Eisessiglösung leicht dargestellt werden kann.

Einwirkung von Ammoniak und von Methylaminen auf das Chlorid.

Die Reaktionen verlaufen im allgemeinen in derselben Weise wie bei dem *o*-Derivat; die entstehenden Verbindungen entsprechen in ihrem Verhalten denen der *o*-Reihe. Die Nomenklatur ist die gleiche.

p-Nitrophenylschwefelamin,



Man sättigt 50 ccm wasserfreien Äther mit trockenem Ammoniak und setzt, ohne das Einleiten zu unterbrechen,

¹⁾ Fromm und Wittmann geben keinen Schmelzpunkt an.

langsam eine ätherische Lösung von 5 g p-Nitrophenylschwefelchlorid hinzu. Ist alles eingetragen, so läßt man noch kurze Zeit stehen, schüttelt gut mit Wasser durch, trocknet die Ätherlösung mit wasserfreiem Glaubersalz und dunstet ab. Der Rückstand wird aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Schöne, intensiv gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 103°. Außer in Benzin in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1408 g gaben 0,1935 BaSO₄.

	Ber. für C ₆ H ₅ O ₂ N ₂ S	Gef.
S	18,85	18,95

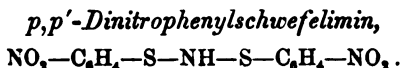
Das *Amin* bildet keine Salze; Säuren, selbst schwache wie Essigsäure, zersetzen es unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung des *Imins*. Auch Essigsäureanhydrid bewirkt die gleiche Zersetzung, eine Acetylverbindung konnte nicht erhalten werden. Mit Benzaldehyd reagiert es wie ein primäres Amin.

Einwirkung von Benzaldehyd. Verbindung: NO₂-C₆H₄-S-N=CH.C₆H₅. Man kocht eine Lösung von 1 g Amin in 10 ccm Alkohol kurze Zeit mit 0,7 g Benzaldehyd. Beim Erkalten, wenn nötig auf Zusatz von wenig Wasser, scheidet sich die Verbindung ab. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und aus Benzin-Benzol wird sie gereinigt.

Seidenglänzende Nadelchen vom Schmelzp. 130°, leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig, weniger in Alkohol und in Benzin.

0,1752 g gaben 0,1590 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₀ O ₂ N ₂ S	Gef.
S	12,42	12,47



Entsteht, wenn Ammoniak auf überschüssiges p-Nitrophenylschwefelchlorid einwirkt, so bei langsamem Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung des

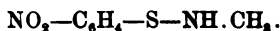
Chlorids. Am einfachsten stellt man es durch Kochen des Amins mit verdünntem Eisessig dar. Zur Entfärbung wird etwas Tierkohle zugesetzt und heiß filtriert.

Blaßgelbe, feine Nadelchen vom Schmelzp. 155°, ziemlich löslich in Eisessig und Benzol, weniger in Alkohol. Beim Liegen an der Luft färbt es sich bräunlich.

0,1418 g gaben 0,2025 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₁ H ₉ O ₄ N ₃ S ₂	Gef.
S	19,85	19,82

p-Nitrophenylschwefelmethylamin,



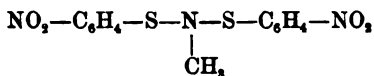
Man überschichtet 4 ccm einer 30 procentigen Lösung von Methylamin mit 10 ccm Äther, setzt unter kräftigem Schütteln langsam 2 g Nitrophenylschwefelchlorid in ätherischer Lösung zu und schüttelt noch so lange, bis der Äther eine rein gelbe Farbe zeigt. Die ätherische Lösung wird einige Mal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedunstet. Den öligen Rückstand löst man in Hexan und läßt langsam abdunsten; das Methylaminderivat scheidet sich in Krystallen oder als bald erstarrendes Öl ab.

Gelbe, klare Krystalle vom Schmelzp. 48°; in Benzol leicht löslich, weniger in Alkohol, schwerer in Benzin. Eisessig löst zunächst ohne Veränderung, bei längerer Einwirkung spaltet sich Methylamin ab, man erhält das entsprechende Imin.

0,0880 g gaben 0,1101 BaSO₄.

	Ber. für C ₇ H ₅ O ₃ N ₂ S	Gef.
S	17,42	17,19

p,p'-Dinitrophenylschwefelmethylimin,



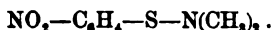
Man löst das Methylaminderivat in Eisessig, erhitzt zum Sieden und setzt etwas Wasser zu, das Imin scheidet sich aus und wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt.

Kleine, glänzende, gelblichweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 156° , ziemlich löslich in Benzol und Eisessig, weniger in Alkohol, fast unlöslich in Benzin.

0,0870 g gaben 0,1221 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}_2$	Gef.
S	19,02	19,28

p-Nitrophenylschwefeldimethylamin¹⁾,



In derselben Weise dargestellt wie die Methylaminverbindung. Auf 3 ccm 30 prozentiger Dimethylaminlösung kam 1 g Chlorid in Anwendung. Zur Reinigung eignet sich am besten heißer verdünnter Alkohol, das Amin scheidet sich zunächst ölig aus, erstarrt aber beim Reiben rasch zu Krystallen.

Kleine, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 48° , in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

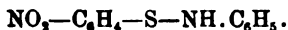
0,1853 g gaben 0,2207 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$	Gef.
S	16,15	16,32

Einwirkung von aromatischen Aminen auf das Chlorid.

Gegen Arylamine verhält sich das organische Schwefelchlorid wie ein Diazoniumchlorid; je nach dem angewandten Arylamin entstehen verschiedene Verbindungen, entweder solche mit Schwefel-Stickstoffbindung, so bei Anilin und Toluidin, oder solche mit Schwefel-Kohlenstoffbindung wie bei den Naphthylaminen. Das α -Naphthylamin gibt auch eine gemischte Verbindung.

p-Nitrophenylschwefelanilid,



p-Nitrophenylschwefelchlorid (1 Mol.) wird kalt in Eisessig gelöst und eine Lösung von Anilin (2 Mol.) in

¹⁾ In gleicher Weise reagiert das *Piperidin* mit dem Chlorid, die entstehende Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ ist sehr leicht löslich, sie krystallisiert aus Hexan in gelben Tafeln vom Schmelzpunkt 45° . (Ber.: S 13,46. Gef.: S 13,26.)

Eisessig zugesetzt. Die Mischung bleibt eine halbe Stunde stehen, dann verdünnt man mit Wasser, löst das sich ausscheidende rotgelbe Öl nach dem Erstarren und Abpressen in Äther und setzt Petroläther (leicht siedendes Benzin) in ausreichender Menge zu. Beim Stehen krySTALLISIERT das Anilid aus.

Blaßgelbe, glänzende Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 75° , schwer löslich in Benzin, leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig.

0,1601 g gaben 0,1586 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₀ O ₂ N ₂ S	Gef.
S	18,08	13,18

Salzsäure bzw. Eisessig-Salzsäure spaltet das Anilid in *Anilin* und *p-Nitrophenylschwefelchlorid*, dessen Zersetzungsprodukte man erhält.

p-Nitrophenylschwefel-p-toluidid,



Man läßt in ätherischer Lösung unter Abkühlen 1 Mol. Chlorid auf 2 Mol. p-Toluidin einwirken, schüttelt die Ätherlösung mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dunstet ab. Der ölige Rückstand erstarrt beim Anreiben und wird aus verdünntem Methylalkohol umkrySTALLISIERT.

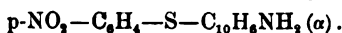
Lange, glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 73° , in Benzin schwer löslich, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1737 g gaben 0,1584 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₁ O ₂ N ₂ S	Gef.
S	12,38	12,24

Gegen Salzsäure verhält es sich wie das Anilid.

α-p-Nitrophenyl-α-aminonaphthylsulfid,



Diese Verbindung, welche zur Darstellung des *Disulfids* dient, hat nur annähernd rein erhalten werden können. Man läßt 1 Tl. Chlorid und 1,5 Tle. α-Naphthyl-

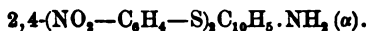
amin in ätherischer Lösung unter guter Kühlung aufeinander einwirken, filtriert vom salzsauren Naphthylamin ab und verdunstet den Äther; es hinterbleibt ein brauner, schmieriger Rückstand, dessen Reinigung bisweilen dadurch gelingt, daß man ihn in Eisessig löst, die Lösung in Wasser gießt, die ausgeschiedenen Flocken in heißem Alkohol löst, heiße, verdünnte Salzsäure zusetzt und kocht, bis die Verunreinigungen sich zusammengeballt haben, bzw. krystallinisch geworden sind. Aus dem heißen Filtrat krystallisiert das *Sulfid* in ocker-gelben, verfilzten Nadelchen aus, welche unter vorherigem Zusammensintern bei 168° schmelzen. In Alkohol und in Benzol ist die Verbindung leicht löslich, in Benzin löst sie sich schwer.

0,1141 g gaben 0,0941 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$	Gef.
S	10,83	11,33

Das *salzsaure Salz*, in Eisessiglösung mit konz. Salzsäure dargestellt, bildet weiße Nadeln; es wird leicht hydrolytisch gespalten.

2,4-Di-p-nitrophenyl- α -aminonaphthyldisulfid,



Aus dem *Sulfid* durch weitere Einwirkung von p-Nitrophenylschwefelchlorid dargestellt. Man verwendet ohne weiteres das braune, schmierige Rohprodukt, löst es in Chloroform, setzt ausreichend Chlorid zu, erwärmt kurze Zeit und filtriert. Das Filtrat läßt man abdunsten und löst den Rückstand in Eisessig; bei längerem Stehen und häufigem Reiben der Glaswände scheidet sich aus dieser Lösung ein gelbes, krystallinisches Pulver ab, das mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert wird.

Goldglänzende Nadelchen vom Schmelzp. 171° , schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig.

0,1495 g gaben 0,1559 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$	Gef.
S	14,28	14,33

Die Verbindung läßt sich diazotieren; die Diazolösung gibt mit β -Naphthol einen dunkelroten Farbstoff.

Das *salzsaure Salz* ist wenig beständig; die *Acetylverbindung* enthält zwei Acetylgruppen.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Kleine, hellgelbe Kryställchen vom Schmelzp. 181° . In Benzin schwer löslich, leichter in Alkohol, Benzol, Eisessig.

0,0965 g gaben 0,0845 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$	Gef.
S	12,03	12,03

α -p-Nitrophenyl- β -aminonaphthylsulfid.

$\text{p-NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—S—C}_{10}\text{H}_7\text{.NH}_2(\beta)$.

Eine Lösung von 1,9 g p-Nitrophenylschwefelchlorid in Benzol wird mit einer solchen von 2,9 g β -Naphthylamin gemischt, das abgeschiedene salzsaure Naphthylamin nach einiger Zeit abfiltriert, die Lösung verdunstet und der schmierige Rückstand in heißem Eisessig gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des Sulfids aus, der Rest kann mit Wasser aus dem Filtrat abgeschieden werden. Zur Reinigung krystallisiert man aus Alkohol oder Eisessig um.

Feine bräunliche Nadeln vom Schmelzp. 157° , ziemlich löslich in Eisessig und in Benzol, weniger in Alkohol.

0,1635 g gaben 0,1284 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$	Gef.
S	10,83	10,79

Das *salzsaure Salz* scheidet sich aus der Eisessiglösung des Sulfids auf Zusatz von konz. Salzsäure in weißen Nadelchen ab.

0,1885 g gaben 0,1335 BaSO_4 und 0,0773 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\text{Cl}$	Gef.
S	9,64	9,88
Cl	10,66	10,30

Das Salz kann leicht in eine Diazoverbindung über-

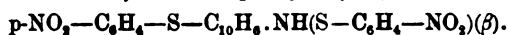
geführt werden, die mit β -Naphthol einen roten Farbstoff gibt.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert. Glänzende, weiße Blättchen vom Schmelzp. 160° , leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Benzin.

0,1359 g gaben 0,0827 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$	Gef.
S	8,44	8,36

p-Nitrophenylschwefelverbindung des *p*-Nitrophenyl- β -aminonaphthylsulfids,



Man löst *p*-Nitrophenylschwefelchlorid (1 Mol.) und das vorhin beschriebene Sulfid (2 Mol.) in Chloroform, erhitzt eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, filtriert heiß von dem salzsauren Salz ab, setzt zum Filtrat Benzin und krystallisiert das ausgeschiedene Produkt wiederholt aus Benzol um.

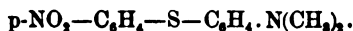
Derbe, kleine, gelbe Kryställchen vom Schmelzp. 195° . In Benzol und Chloroform ziemlich löslich, in Benzin und Äther fast unlöslich.

0,1680 g gaben 0,1748 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$	Gef.
S	14,27	14,29

Durch Erhitzen in Eisessiglösung mit konz. Salzsäure läßt sich die Verbindung leicht spalten; man erhält das *salzsaure Salz* des Sulfids und die Zersetzungsprodukte des *p*-Nitrophenylschwefelchlorids: *Disulfid* und *Disulfoxyd*.

p-Nitrophenyl-*p*-dimethylaminophenylsulfid,



Man löst *p*-Nitrophenylschwefelchlorid in 10 Tln. Chloroform und setzt 2 Tle. Dimethylanilin zu. Nach dem Erkalten wird mit 5 Tln. Äther verdünnt, das entstandene Sulfid scheidet sich teilweise ab, der Rest wird

durch Verdunsten gewonnen und nach dem Abpressen durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt.

Glänzende, rötlichgelbe Blättchen oder Spieße vom Schmelzp. 156—157°, in Benzol, Alkohol, Eisessig ziemlich löslich, in Äther schwer löslich.

0,1647 g gaben 0,1415 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ O ₂ N ₂ S	Gef.
S	11,70	11,80

Die Verbindung hat basische Eigenschaften, das *salzsaure Salz* bildet schöne blaßgelbe Nadeln, die sich leicht wieder in Base und Säure zersetzen. Man erhält es durch Lösen des Sulfids in heißer Salzsäure.

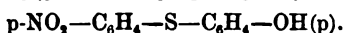
0,1567 g gaben 0,1200 BaSO₄ und 0,0781 AgCl

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ O ₂ N ₂ SCl	Gef.
S	10,32	10,52
Cl	11,41	11,54

Einwirkung von Phenolen auf das Chlorid.

Die Einwirkung vollzieht sich langsamer als bei den Aminen, sie muß häufig durch Erwärmen unterstützt werden. Die OH-Gruppe bleibt intakt, es entstehen gemischte Sulfide.

p,p'-Nitrooxydiphenylsulfid,



p-Nitrophenylschwefelchlorid wird in Äther gelöst (10 ccm auf 1 g), die berechnete Menge Phenol zugesetzt und die Lösung 2 Stunden am umgekehrten Kühler gekocht, wobei sie eine hellgelbe Farbe annimmt. Man verdünnt dann mit dem doppelten Volum Benzin und läßt stehen. Das Sulfid scheidet sich in Krystallen ab, durch Umlösen in verdünntem Alkali und Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin wird es gereinigt.

Derbe, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 153—154°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Benzin.

0,1857 g gaben 0,1755 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₂ H ₉ O ₂ NS	Gef.
S	12,98	12,98

Das *Natriumsalz* krystallisiert in langen, tiefroten Nadeln, durch Wasser wird es zersetzt.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Lange, schwachgelbe Nadeln vom Schmelzp. 80° , leicht löslich in Alkohol und in Benzol, schwer in Benzin.

0,1567 g gaben 0,1269 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$	Gef.
S	11,09	11,12

p-Nitrophenyl- α -naphtholsulfid,

$\text{p-NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—S—C}_{10}\text{H}_7\text{—OH}(\alpha)$.

2 g Chlorid und 1,5 g α -Naphthol werden in 15 bis 20 ccm Äther gelöst und die Lösung 2 Stunden zum Sieden erhitzt, dann abdunsten gelassen und der Rückstand nach dem Erstarren und Abpressen aus Benzol umkrystallisiert.

Gelbes, aus kleinen Kryställchen bestehendes Pulver vom Schmelzp. 172° , in Alkohol, Benzol, Eisessig, namentlich in der Wärme ziemlich löslich, in Benzin schwer löslich. Alkali löst mit roter Farbe, die alkalische Lösung kuppelt mit Diazosalzen unter Bildung roter Farbstoffe.

0,1387 g gaben 0,1099 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$	Gef.
S	10,79	10,88

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Alkohol oder Benzin umkrystallisiert. Feine, gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 85° , ziemlich löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, weniger in Benzin.

0,1431 g gaben 0,0981 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$	Gef.
S	9,46	9,41

p-Nitrophenyl- β -naphtholsulfid,

$\text{p-NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—S—C}_{10}\text{H}_7\text{—OH}(\beta)$.

Man löst 2 g Chlorid und 1,5 g β -Naphthol in 15 ccm Äther und läßt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur

stehen. Das entstandene Sulfid scheidet sich zum Teil aus, den Rest gewinnt man durch Abdunsten und krystallisiert aus Benzol-Benzin um.

Blaßgelbe Nadeln vom Schmelzp. 176° , in Alkohol, Benzol und Eisessig ziemlich löslich, schwer in Benzin. Alkali löst mit gelbroter Farbe, die alkalische Lösung kuppelt nicht mit Diazosalzen.

0,1560 g gaben 0,1240 BaSO_4 .

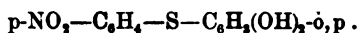
	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$	Gef.
S	10,79	10,90

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Stark glänzende gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 111° , leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin.

0,1515 g gaben 0,1035 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$	Gef.
S	9,46	9,39

p, o', p'-Nitrodioxydiphenylsulfid,



Durch Einwirkung von Resorcin (1,1 g) auf das Chlorid (1,9 g) in ätherischer Lösung dargestellt. Die Reaktion tritt schon in der Kälte rasch ein, die Farbe des Chlorids verschwindet. Nach einer halben Stunde dunstet man ab und krystallisiert den Rückstand aus verdünntem Eisessig um.

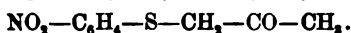
Gelbe, fettglänzende Schuppen vom Schmelzp. 182° , leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol und Benzin. Alkali löst mit roter Farbe.

0,1432 g gaben 0,1275 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{NS}$	Gef.
S	12,19	12,23

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Glänzende, weiße Blättchen vom Schmelzp. 115° ; leicht löslich in Eisessig.

0,1269 g gaben 0,0871 BaSO ₄ .	
Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₆ NS	Gef.
S 9,24	9,43

p-Nitrophenylacetonysulfid,

Bildet sich beim Lösen des Chlorids in Aceton; die Reaktion tritt nach wenigen Minuten ein, die Flüssigkeit erwärmt sich und die gelbe Farbe verschwindet. Man läßt abdunsten und krystallisiert den Rückstand nach dem Abpressen aus Benzin um.

Stark glänzende, blaßgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 71°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und in Benzin.

0,1281 g gaben 0,1338 BaSO ₄ .	
Ber. für C ₉ H ₉ O ₆ NS	Gef.
S 15,19	14,93

In konz. Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe, auf Zusatz von Wasser fällt es wieder unverändert aus.

II. Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride;

von Th. Zincke.

[Sechszwanzigste Mitteilung.]

Über die Einwirkung von Brom auf;
Di-o-kresoldimthylmethan;

von J. Kempf und W. Unverzagt.

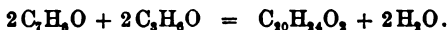
Wie früher gezeigt wurde, läßt sich das *Diphenoldimethylmethan* durch Einwirkung von Brom überführen in zwei *Pseudobromide* des *p*-Isopropylphenols, in ein *Hexa-*

und in ein *Heptabromid*.¹⁾ In gleicher Weise verhält sich das durch Kondensation von Phenol mit Methyläthylketon leicht darstellbare *Diphenolmethyläthylmethan*; es entstehen *Pseudobromide* des *p-sek.-Butylphenols*.²⁾ Weitere Versuche mit anderen Ketonen sind in dieser Richtung vorläufig nicht angestellt worden. Interesse haben aber noch die Kondensationsprodukte der homologen Phenole mit Aceton, in erster Linie die *Dikresoldimethylmethane*, von denen wieder die *m*-Verbindung eine besondere Beachtung verdient; ihr Bromspaltungsprodukt muß in naher Beziehung zu den *Bromderivaten* des *Thymols* stehen.

Leider kondensiert sich aber nur das *o-Kresol* in derselben Weise mit Aceton wie das Phenol. Entsprechend der Gleichung:

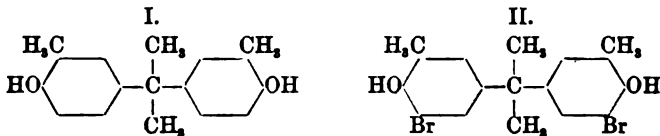


entsteht ein *Di-o-kresoldimethylmethan*, dem fraglos Formel I zukommt. *m*- und *p-Kresol* reagieren dagegen, wie Zincke und Gaebel³⁾ gezeigt haben, nach der Gleichung:



Die entstehenden Verbindungen sind indifferent.

Das *Di-o-kresoldimethylmethan* (I) entspricht in seinem Verhalten ganz dem *Diphenoldimethylmethan*; in Eisessiglösung mit Brom behandelt nimmt es 2 At. Brom auf. Dem entstehenden *Dibromid* kommt jedenfalls die Formel II zu. Auch bei Anwendung eines Überschusses von Brom geht die Substitution nicht weiter.



Läßt man aber überschüssiges Brom ohne Lösungs-

¹⁾ Diese Annalen 343, 75 (1905) und 349, 67 (1906).

²⁾ Diese Annalen 362, 201 (1908).

³⁾ Diese Annalen 388, 299 (1912).

mittel auf das *Di-o-kresoldimethylmethan* bzw. auf dessen *Dibromid* (II) einwirken, so tritt schon in der Kälte Spaltung ein; es entsteht *3,4,5-Tribrom-o-kresol* und ein *Hexabromderivat* des *Isopropyl-o-kresols*, welches das Verhalten eines *Pseudobromids* zeigt; es ist isomer mit dem aus *Menthon* bzw. *Thymol* dargestellten Hexabromid.

Die Reaktion¹⁾ verläuft bei Anwendung des Dibromderivats (II) nach der Gleichung:



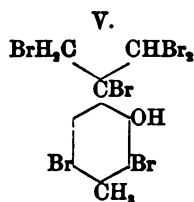
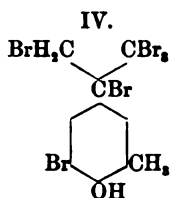
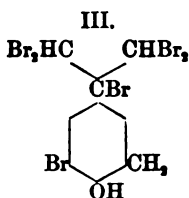
Unter den gleichen Bedingungen geht bei dem *Diphenoldimethylmethan* die Einwirkung von Brom weniger weit, neben *2,4,5-Tribromphenol* entsteht ein *Hexabromisopropylphenol*. In der Hitze bildet sich dagegen ein *Heptabromderivat*, mit welchem das *Hexabromid* aus dem *Di-o-kresoldimethylmethan* verglichen werden kann; es enthält CH_3 , wo im Diphenolderivat sich Brom befindet.

Für das *Heptabromisopropylphenol* ist die Konstitution jetzt mit einiger Sicherheit festgestellt worden²⁾, es hat sich ergeben, daß es im Benzolkern nur 2 At. Brom enthält. Entspricht das *Hexabromisopropyl-o-kresol* diesem Heptabromid, was von vornherein wahrscheinlich ist, so kann nur 1 At. Brom in den Kern eingetreten sein. Tatsächlich ist das der Fall; das *Hexabromderivat* enthält, wie gezeigt werden soll, im Benzolring nur 1 At. Brom, die übrigen fünf in der Seitenkette, deren Stellung aber, bis auf eins, nicht genau festgestellt werden konnte. Wie bei dem *Heptabromid* aus dem *Diphenolderivat*³⁾ sind also für das *Hexabromderivat* zwei Formeln möglich (III und IV, als Phenol aufgefaßt).

¹⁾ Neben dem *Tribrom-o-kresol* bildet sich bisweilen in kleiner Menge *Tetrabrom-o-kresol*; einmal haben wir auch das Auftreten einer Verbindung: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_5$ beobachten können (vgl. den experimentellen Teil).

²⁾ Zincke, diese Annalen 388, 294 (1912).

³⁾ Diese Annalen 388, 296 (1912).

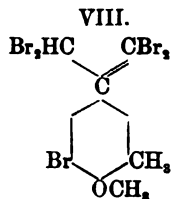
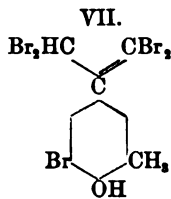
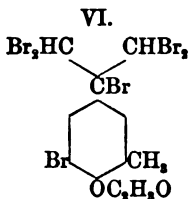


Wir halten die Formel III für die wahrscheinlichere und legen sie den weiteren Betrachtungen zugrunde.

Daß von den sechs Bromatomen nur eines in den Kern eingetreten ist, steht mit der Erfahrung im Einklang, daß die zur OH-Gruppe metaständigen Wasserstoffatome nur schwer durch Halogen ersetzt werden können. Bei der Bromierung des *Thymols* treten dagegen 2 At. Brom in den Benzolring ein, dem entstehenden Hexabromderivat kommt Formel V zu.¹⁾

Das *Hexabromisopropyl-o-kresol* (III) gleicht in seinem Verhalten dem *Heptabromisopropylphenol*, es ist aber weniger reaktionsfähig. Wir haben es nicht eingehend untersucht, sondern nur die wichtigsten Umwandlungen festgestellt.

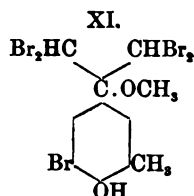
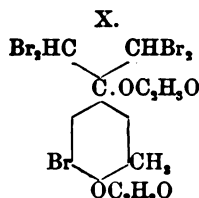
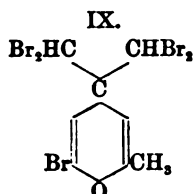
Mit Essigsäureanhydrid entsteht in glatter Reaktion ein *Acetylderivat* (VI); alkoholisches Alkali verseift diese Verbindung und spaltet gleichzeitig Bromwasserstoff ab, es entsteht ein Phenolderivat mit ungesättigter Seitenkette (VII) — isomer mit dem *Chinon* (IX) —, aus dem sich leicht der *Methyläther* (VIII) hat darstellen lassen.



Sehr leicht spaltet das *Hexabrompseudobromid* (III) Bromwasserstoff ab und geht in ein gut charakterisiertes beständiges *Pentabromisopropylidenchinon* (IX) über.

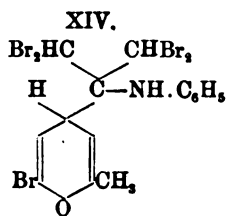
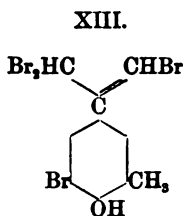
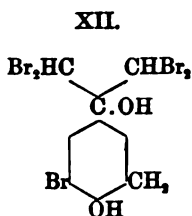
¹⁾ Fries, diese *Annalen* 372, 205 (1910).

Das Chinon addiert leicht Essigsäureanhydrid unter Bildung eines *Diacetats* (X), auch die Addition von Methylalkohol läßt sich durchführen; es entsteht die *Methoxyverbindung* (XI).



Direkt aus dem *Pseudobromid* (III) lassen sich Verbindung X und XI nur schwierig darstellen.

Auch die Darstellung des *Phenolalkoholderivats* (XII) bietet Schwierigkeiten; aus dem *Pseudobromid* (III) hat es überhaupt nicht erhalten werden können. Aus dem *Chinon* entsteht es in eigenartiger Weise, durch Einwirkung von Essigsäure bei Gegenwart von rauchender Schwefelsäure¹⁾; sein *Diacetat* ist identisch mit dem Essigsäureanhydridprodukt des Chinons (X). Wenig glatt verläuft auch die Reduktion des Chinons, es entsteht jedenfalls die Verbindung XIII, wir haben sie aber nur durch Überführung in die Acetylverbindung sicher nachweisen können.



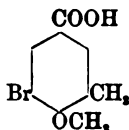
Leicht reagiert das *Pseudobromid* (III) mit Anilin unter Bildung eines *Anilids*, welches in Alkali unlöslich ist. Das *Pseudobromid* geht hierbei zunächst in das *Chinon* über und das *Anilid* kann ebensogut aus diesem dargestellt werden. Da das *Anilid* in Alkali unlöslich

¹⁾ Vgl. über diese Reaktion auch diese Annalen 343, 94 (1905).

ist, so wird man es als eine chinoide Verbindung anzusehen haben, entsprechend der Formel XIV. Die Überführung in die alkalilösliche Form, welche nach den bisherigen, bei Pseudobromiden gemachten Beobachtungen hätte entstehen sollen, ist nicht gelungen (vgl. im übrigen den experimentellen Teil).

Was endlich den Beweis angeht, daß das *Hexabrompseudobromid* nur 1 At. Brom im Kern enthält, so ist er durch Oxydation des oben erwähnten *Phenolmethyläthers* (Formel VIII) erbracht worden, welcher dabei in die Verbindung XV übergeht.

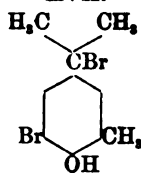
XV.



XVI.



XVII.



Die mit Salpetersäure ausgeführte Oxydation hat allerdings bedeutend größere Schwierigkeiten gemacht als die analogen Versuche in der Reihe des *Heptabromisopropylphenols*, welche zu der Verbindung XVI führten.¹⁾ Die Oxydation gelang nur bei Gegenwart von salpetersaurem Silber, andernfalls bildeten sich Gemische bromreicherer Verbindungen (vgl. den experimentellen Teil).

Was den Reaktionsverlauf bei der Spaltung des *Dibrom-di-o-kresoldimethylmethans* durch Brom anlangt, so hat er ebenso wenig aufgeklärt werden können, wie früher in ähnlichen Fällen. Es ist nicht gelungen, Produkte mit geringerem Bromgehalt, wie beispielsweise das *einfache Pseudobromid* (XVII), darzustellen. Alle dahingehenden Versuche, bei welchen das *Dibromderivat* (II) mit berechneten Mengen Brom und etwas Chlorkohlenstoff im Rohr erhitzt wurde, ergaben neben schmierigen Produkten unverändertes Dibromid.

¹⁾ Diese Annalen 388, 297 (1912).

Experimenteller Teil.

Di-o-kresoldimethylmethan (Formel I).

Man läßt eine Mischung von 1 Tl. Aceton mit 7 Tln. o-Kresol und 0,7 Tln. konz. Salzsäure (1,19 spez. Gew.) so lange unter häufigem kräftigen Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis das Ganze krystallinisch geworden ist, was in der Regel nach einigen Tagen der Fall sein wird. Die krystallinische Masse wird scharf abgesaugt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Xylol umkrystallisiert. Der abgesaugte flüssige Anteil enthält noch Kondensationsprodukt, man destilliert ihn mit Wasserdampf und krystallisiert das Zurückbleibende unter Zusatz von etwas Tierkohle ebenfalls aus Xylol um. Ausbeute 60—70 Proz. der berechneten.

Farblose Krystallnadeln vom Schmelzp. 136° , in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht löslich. Natronlauge löst ohne Veränderung.

- I. 0,1913 g gaben 0,5582 CO_2 und 0,1342 H_2O .
 II. 0,1703 g „ 0,4957 CO_2 „ 0,1186 H_2O .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$	I	II
C	79,64	79,38	79,58
H	7,87	7,79	7,85

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Schmelzp. $88\text{--}89^{\circ}$, leicht löslich in Benzol und in Eisessig, schwerer in Alkohol und in Benzin.

- 0,1764 g gaben 0,4798 CO_2 und 0,1132 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$	Gef.
C	74,08	74,18
H	7,11	7,18

Dibrom-di-o-kresoldimethylmethan (Formel II).

50 g Di-o-kresoldimethylmethan werden feingepulvert in 200 ccm Eisessig suspendiert und dann unter Kühlung 21 ccm Brom, gelöst in 50 ccm Eisessig, zugesetzt. Es tritt Erwärmung ein und unter Entwicklung von Brom-

wasserstoff geht alles in Lösung. Beim Stehen beginnt bald Ausscheidung des Dibromids und das Ganze erstarrt zu einem Krystallbrei. Man saugt ab, wäscht mit wenig Eisessig, bringt auf Ton und trocknet schließlich im Vakuum. Ausbeute 72—75 g. Für die Überführung in das *Pseudobromid* ist das Rohprodukt ausreichend rein. Zur Reinigung krystallisiert man aus Eisessig oder aus Benzin um.

Die *Dibromverbindung* krystallisiert aus Eisessig in dicken, farblosen, an der Luft verwitternden Tafeln, aus Benzin in großen, glänzenden, anscheinend rhombischen Doppelpyramiden, welche bald trübe werden. Der Schmelzpunkt der im Vakuum getrockneten Krystalle liegt bei 119—120°. In Alkohol, Benzol und Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, weniger in Benzin. Alkali löst sie ohne Veränderung.

0,1396 g, bei 70—80° im Vakuum getrocknet, gaben 0,1275 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{18}Br_2O_2$	Gef.
Br	38,62	38,87

Die gleiche Verbindung wurde erhalten, als man an Stelle von 2 Mol. Brom 4 Mol. auf das Di-o-kresoldimethylmethan einwirken ließ. Der Schmelzpunkt der aus Benzin umkrystallisierten Substanz lag bei 120 bis 122°, die Analyse ergab einen etwas höheren Bromgehalt (39,29 Br).

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Harte, farblose Tafeln vom Schmelzp. 145°.

0,1918 g gaben 0,1462 AgBr.

	Ber. für $C_{21}H_{22}O_4Br_2$	Gef.
Br	32,10	32,44

Pseudo-5-pentabromisopropyl-3-brom-2-kresol
(Pseudohexabrom-5-isopropyl-2-kresol, Formel III).

Dibrom-o-kresoldimethylmethan wird in Mengen von 20 g in einem weiten dickwandigen Rohr unter Kühlung und kräftigem Umrühren nach und nach mit 20 ccm

Brom (ber. 15 ccm) versetzt. Unter Entwicklung von Bromwasserstoff tritt vollständige Lösung ein. Man verschließt das Rohr dann mit einem Chlorcalciumrohr und läßt unter zeitweisem Umrühren 24 Stunden stehen, bringt die entstandene krystallinische Masse in eine flache Schale, läßt das überschüssige Brom rasch abziehen und trocknet schließlich, um die letzten Reste von Brom und Bromwasserstoff zu entfernen, das zerriebene Produkt im Vakuum über Alkali.

Zur Trennung der Hauptprodukte — des *Pseudobromids* und des *Tribrom-o-kresols* — löst man das Rohprodukt in der eben hinreichenden Menge siedenden Benzols, filtriert, setzt das gleiche Volum Benzin zu und läßt längere Zeit stehen. Die Hauptmenge des *Pseudobromids* (13—14 g) scheidet sich in Krystallen ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol und etwas Benzin wird es gereinigt.

Die Mutterlauge, welche neben dem *Pseudobromid* die Gesamtmenge des *Tribrom-o-kresols* und meist auch etwas *Tetrabrom-o-kresol* enthält, läßt man abdunsten, saugt den Rückstand auf Ton ab und zieht ihn in der Siedehitze mit Benzin aus, wobei *Pseudobromid* und das meiste *Tetrabrom-o-kresol* zurückbleiben. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus Benzol-Benzin, wenn nötig unter Zusatz von Tierkohle, erhält man das *Pseudobromid* rein. Ausbeute 60—65 Proz. der berechneten. Das beim Umkrystallisieren in Lösung gebliebene *Tetrabrom-o-kresol* wird nach dem Abdunsten der Lauge mit Alkali ausgezogen, mit Säure gefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 205°.

Die heiße Benzinlösung (siehe oben) scheidet beim Erkalten einen großen Teil des *Tribrom-o-kresols* ab, man läßt noch etwas verdunsten, saugt auf Ton ab und zieht mit verdünntem Alkali aus, fällt mit Säure und krystallisiert wiederholt aus Benzin um.¹⁾

¹⁾ Das so dargestellte *Tribrom-o-kresol* (ber. Br 69,56, gef. 69,55) zeigte den Schmelzp. 88°, es stimmte in allen Eigenschaften mit

Das *Hexabrompseudobromid* krystallisiert aus Benzol in glänzenden, farblosen, gut ausgebildeten Prismen von monoklinem Habitus. Es schmilzt unter schwacher Zersetzung bei 169—170°, in Aceton und Chloroform ist es leicht löslich, ebenso in der Hitze in Benzol und in Eisessig, weniger löst es sich in der Kälte, in Benzin ist es fast unlöslich. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure tritt unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff Zersetzung ein. Natronlauge löst es nicht, bewirkt aber Färbung und Zersetzung, die beim Erwärmen rasch erfolgt.

- I. 0,1920 g gaben 0,1320 CO₂ und 0,0228 H₂O.
 II. 0,1294 g „ 0,2343 AgBr.

	Ber. für C ₁₀ H ₆ Br ₆ O	Gef.	
		I	II
C	19,24	18,75	—
H	1,29	1,33	—
Br	76,91	—	77,05

In seinem Verhalten gleicht das *Hexabrompseudobromid* im allgemeinen dem *Heptabromid* des *Isopropylphenols*¹⁾; es ist ziemlich beständig und zeigt eine geringe Reaktionsfähigkeit. Leicht kann es in das zugehörige *Pentabrommethylisopropylidenchinon* und in ein *Acetylderivat* übergeführt werden; weniger glatt verläuft die Einwirkung von Methylalkohol.

dem durch Bromieren von 4-Brom-o-kresol dargestellten 3,4,5-Tribrom-o-kresol [Janney, diese Annalen 398, 366 (1913)] überein. Auch die Acetylverbindungen beider Substanzen sind gleich. Einmal ist auch bei der Verarbeitung der Nebenprodukte von der Darstellung des Pseudobromids ein bromierter Kohlenwasserstoff C₁₀H₆Br₆ erhalten worden. Er war in den schwerer löslichen Anteilen enthalten und schied sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von wenig Wasser aus. Kleine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 250—251°, schwer löslich in Alkohol und in Benzol. (Ber.: C 22,69, H 1,71, Br 75,59; gef.: C 22,65, H 2,05, Br 75,76.) Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein Derivat des p-Methylisopropylbenzols.

¹⁾ Diese Annalen 343, 88 (1905).

Acetylderivat des Hexabrom-3-isopropyl-2-kresols
(Formel VI).

10 g Hexabromid werden feingepulvert mit 20 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und 2—3 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt. Unter starker Erwärmung geht alles in Lösung und beim Abkühlen scheidet sich die Acetylverbindung als Krystallbrei aus. Man setzt etwas Eisessig zu, saugt ab und krystallisiert aus Eisessig um.

Dicke, glasglänzende Täfelchen vom Schmelzpt. 135 bis 136°. Ziemlich löslich in Eisessig und in Alkohol, leicht in Benzol und Aceton, unlöslich in Alkali.

I. 0,3410 g gaben 0,2640 CO₂ und 0,0526 H₂O.

II. 0,1671 g „ 0,2825 AgBr.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₀ Br ₆ O ₂	Gef.	
		I	II
C	21,62	21,11	—
H	1,51	1,73	—
Br	72,05	—	71,94

5-Tetrabromisopropyliden-3-bromtoluchinon
(Pentabrom-3-isopropylidentoluchinon, Formel IX).

Das Hexabrompseudobromid wird bei gewöhnlicher Temperatur in 5—6 Tln. Aceton gelöst und diese Lösung unter gutem Umschütteln so lange mit Wasser versetzt, bis die Abscheidung des Chinons beginnt, wozu 2—2,5 Tle. Wasser nötig sind. Gegen Ende der Reaktion darf das Wasser nur in kleinen Mengen zugefügt werden, damit nicht ölige Abscheidung erfolgt. In der Regel scheidet sich das Chinon sofort krystallinisch aus, ist es ölig, so kann es durch Anreiben in den krystallinischen Zustand übergeführt werden. Man setzt dann noch 1—1½ Tle. Wasser zu, läßt kurze Zeit stehen, saugt ab und wäscht mit verdünntem Aceton (1:1) aus. Die Ausbeute beträgt bis 90 Proz. der berechneten.

Das *Pentabromisopropylidentoluchinon* ist recht beständig, es läßt sich aus Eisessig oder Benzol umkrystallisieren. Man erhält schöne, goldgelbe, anscheinend monokline Prismen, welche bei 180—181° zu einer dunkel-

roten Flüssigkeit schmelzen. In Chloroform ist das Chinon leicht löslich, ziemlich leicht auch in Aceton, weniger in Benzol, schwer in Benzin. In warmem Eisessig löst es sich leicht, bei längerem Erhitzen tritt Zersetzung ein. Konz. Schwefelsäure löst es mit Orangefarbe. Natronlauge verwandelt es in der Wärme langsam in eine grünliche Substanz.

I. 0,2728 g gaben 0,2215 CO₂ und 0,0344 H₂O.

II. 0,1269 g „ 0,2186 AgBr.

	Ber. für C ₁₀ H ₇ Br ₃ O	Gef.	
		I	II
C	22,11	22,14	—
H	1,30	1,41	—
Br	73,65	—	73,31

In seinem Verhalten gleicht das Chinon den früher beschriebenen *Isopropylidenchinonen*; es ist nicht sehr reaktionsfähig, läßt sich aber durch Bromwasserstoff-Eisessig leicht wieder in das *Hexabrompseudobromid* zurückführen. Bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure addiert es Essigsäureanhydrid und geht in das *Diacetat* des entsprechenden *Phenolalkohols* über. Dieser Alkohol hat sich durch Addition von Wasser nicht aus dem Chinon darstellen lassen, er entsteht aber, ähnlich wie in der Phenolreihe, bei der Einwirkung von Essigsäure und rauchender Schwefelsäure. Leicht gelingt auch die Addition von Methylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure. Die Reduktion des Chinons bietet dagegen Schwierigkeiten, ebenso die Umwandlung in das isomere *Pentabromisopropenyl-o-kresol* (VII); es kann allerdings in Acetonlösung durch Natronlauge in alkalilösliche Verbindungen übergeführt werden, aus denen aber bis jetzt eine reine Verbindung nicht herausgearbeitet werden konnte. Durch Verseifen des *Acetylpsudobromids* (VI) hat sich die betreffende Isopropenylverbindung aber darstellen lassen.

5-Tetrabromoxyisopropyl-3-brom-2-kresol (Formel XII).

Die Darstellung dieser Verbindung, des sogenannten Wasserproduktes, bietet, wie schon in der Einleitung

erwähnt wurde, größere Schwierigkeiten; aus dem *Hexabrompseudobromid* hat sie überhaupt nicht dargestellt werden können und aus *Pentabromisopropylidentoluchinon* nur durch Einwirkung von Essigsäure und rauchender Schwefelsäure, also in höchst eigenartiger Weise.¹⁾

Man erwärmt 1 Tl. feingepulvertes Chinon mit 15 Tln. Eisessig gelinde auf dem Wasserbade und setzt unter fortwährendem Umschütteln tropfenweise 2 Tle. rauchende Schwefelsäure (20 Proz. Anhydrid) zu. Das Chinon geht langsam und fast farblos in Lösung. Man läßt den größten Teil des Eisessigs abdunsten, setzt zum Rückstand etwas Wasser, saugt das Ausgeschiedene ab, wäscht erst mit verdünntem Eisessig, dann mit Wasser aus und krystallisiert vorsichtig aus Benzol-Benzin um, am besten so, daß man in Benzol löst und dann Benzin zusetzt. Die Verbindung hat Neigung, sich ölig abzuscheiden und ist dann oft schwer wieder in den krystallinischen Zustand überzuführen.

Farblose dicke Nadeln oder auch kurze Prismen vom Schmelzp. 126°, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht löslich; in Alkali ohne Zersetzung löslich.

I. 0,4939 g gaben 0,8893 CO₂ und 0,0704 H₂O.
II. 0,1233 g „ 0,2056 AgBr. •

	Ber für C ₁₀ H ₅ Br ₂ O ₂	Gef.	
		I	II
C	21,39	21,50	—
H	1,62	1,59	—
Br	71,28	—	70,96

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt; sie ist identisch mit der aus dem Chinon dargestellten Diacetylverbindung (vgl. die folgende Verbindung).

¹⁾ Auch in der Diphenoldimethylmethanreihe hat diese Methode zum Ziel geführt, wenn auch weniger leicht. Vgl. diese *Annalen* 343, 94 (1905).

5-Tetrabromacetoxyisopropyl-3-brom-2-kresolacetat
(Formel X).

Das Diacetat läßt sich leicht aus dem Pentabromchinon durch Addition von Essigsäureanhydrid darstellen; es entsteht auch beim Acetylieren des vorhin beschriebenen Phenolalkohols.

Man übergießt das feingepulverte Chinon mit 2 bis 3 Tln. Essigsäureanhydrid, setzt etwas konz. Schwefelsäure zu und schüttelt. Das Chinon geht in Lösung und das Diacetat scheidet sich ab; nach einigen Stunden wird mit etwas Eisessig verdünnt, die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig umkrystallisiert. Ebenso verfährt man bei der Darstellung des Diacetats aus dem Phenolalkohol.

Farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 160 bis 161°, leicht löslich in Aceton und Benzol, in der Wärme auch in Alkohol und in Eisessig, weniger in der Kälte. In Alkali unlöslich.

I.	0,1548 g	gaben	0,1473 CO ₂	und	0,0318 H ₂ O.
II.	0,2449 g	„	0,2359 CO ₂	„	0,0509 H ₂ O.
III.	0,1657 g	„	0,2402 AgBr.		
IV.	0,2211 g	„	0,3204 AgBr.		

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ Br ₅ O ₄	Gef.			
		I	II	III	IV
C	26,05	25,95	26,27	—	—
H	2,03	2,80	2,82	—	—
Br	61,99	—	—	61,69	61,67

I und III aus Chinon, II und IV aus Phenolalkohol dargestellt.

5-Tetrabrommethoxyisopropyl-3-brom-2-kresol (Formel XI).

In reinem Zustand hat sich die Methoxyverbindung nur aus dem Pentabromchinon durch Addition von Methylalkohol darstellen lassen, die Addition erfolgt aber nur langsam und nur bei Gegenwart von Schwefelsäure. Aus dem Hexabrompseudobromid erhielten wir unter den gleichen Bedingungen die Methoxyverbindung als

zähes Öl, welches aber eine gut krystallisierende Acetylverbindung gab.

Man erhitzt 2 g Chinon mit 25 ccm Methylalkohol und 10—15 Tropfen konz. Schwefelsäure so lange am Rückflußkühler, bis die Lösung fast farblos geworden ist und eine mit Wasser gefällte Probe sich in Alkali löst. Der Methylalkohol wird abgedunstet, der ölige Rückstand wiederholt mit Methylalkohol angerieben, bis er krystallinisch geworden ist, dann auf Ton abgepreßt und aus Benzin umkrystallisiert.

Schöne, glänzende Prismen vom Schmelzp. 100 bis 101°, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht löslich. In Soda und in Alkali ohne Veränderung löslich.

0,1909 g gaben 0,3131 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{11}Br_2O_2$	Gef.
Br	69,54	69,79

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Dicke, farblose Tafeln oder Säulen von monoklinem Habitus, bei 163° schmelzend. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in kaltem Eisessig und in Alkohol.

I. 0,2461 g gaben 0,3760 AgBr.

II. 0,1460 g „ 0,2212 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{13}H_{13}Br_2O_2$	I	II
Br	64,81	65,02	64,47

I aus der reinen Methoxyverbindung dargestellt,
II aus dem oben erwähnten öligen Produkt erhalten.

5-Tetrabromisopropenyl-3-brom-2-kresol (Formel VII).

Aus der Acetylverbindung des Pseudobromids durch Verseifung dargestellt.

10 g der feingepulverten Acetylverbindung werden mit 100 ccm Alkohol (94—96 Proz.) und 20 ccm $\frac{2}{1}$ n-Natronlauge andauernd geschüttelt und allmählich noch

10 ccm $\frac{3}{4}$ n-Natronlauge zugesetzt. Hat sich alles gelöst und bleibt die Lösung auf Zusatz von Wasser klar, so verdünnt man mit dem gleichen Volum Wasser und fällt mit Salzsäure aus. Die anfangs ölige Fällung wird bald krystallinisch. Ausbeute 7,5 g.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich; beim Umkrystallisieren scheidet sie sich oft ölig aus. Am besten krystallisiert sie aus Benzin und aus 80 prozentigem Alkohol. Farblose, glashelle, zu Büscheln vereinigte Nadelchen (aus Benzin) oder feine prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 94—95°. In Alkali löst sie sich zunächst ohne Veränderung, bei längerer Einwirkung tritt Bräunung ein.

I. 0,1820 g gaben 0,3139 AgBr.

II. 0,2301 g „ 0,3987 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{10}H_7Br_2O$	I	II
Br	73,65	73,40	73,70

I Rohprodukt, durch Anreiben mit Eisessig und Absaugen gereinigt, II aus Alkohol umkrystallisiert.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose, glänzende Tafeln oder Prismen vom Schmelzp. 114—115°, in Alkohol und in Eisessig leicht löslich.

0,1320 g gaben 0,2126 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_9Br_2O_2$	Gef.
Br	68,36	68,54

Methyläther (Formel VIII). 5 g der Isopropenylverbindung werden in 50 ccm $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge gelöst und unter kräftigem Schütteln allmählich 5 ccm Dimethylsulfat zugesetzt. Die Umsetzung tritt rasch ein, der Äther scheidet sich zunächst ölig aus, wird aber bald fest. Man saugt ab und krystallisiert aus Eisessig oder Methylalkohol um. Ausbeute nahezu die berechnete.

Undurchsichtige, zu Warzen vereinigte Nadeln (aus Eisessig) oder kleine, glänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 110—111° (aus Methylalkohol). Leicht löslich in

Alkohol, heißem Eisessig und heißem Methylalkohol, weniger löslich in der Kälte.

0,2932 g gaben 0,4930 AgBr.

Ber. für $C_{11}H_7Br_2O$

Br

71,79

Gef.

71,56

Oxydation des Methyläthers.

Überführung in 4-Methoxy-5-brom-3-toluylsäure (Formel XV).

Die Oxydation muß mit verdünnter Salpetersäure ausgeführt werden; andere Oxydationsmittel, wie Permanganat, Kaliumdichromat und Schwefelsäure, Salpetersäure in Eisessiglösung haben keine brauchbaren Resultate ergeben. Auch die Oxydation mit Salpetersäure machte anfangs Schwierigkeiten; es zeigte sich, daß die Methylgruppe mitoxydiert werden kann und daß das bei der Oxydation freiwerdende Brom substituierend auf die Produkte wirkt, es wurden Verbindungen mit 2 At. Brom erhalten. Erst als die Oxydation bei Gegenwart von Silbernitrat durchgeführt wurde, konnte der sichere Beweis erbracht werden, daß die Hauptkette nur 1 At. Brom enthält.¹⁾

¹⁾ Ohne Anwendung von Silbernitrat war das Oxydationsprodukt immer harzig, die Ausbeute schlecht. Durch Anreiben mit Ameisensäure ließ es sich in den krystallinischen Zustand überführen und dann aus Ameisensäure umkrystallisieren. Auch durch Lösen in Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Zersetzen des Bariumsalzes mit Salzsäure ließ sich eine vorläufige Reinigung erreichen. Bei einem Versuch schied sich aus der heißen Ameisensäurelösung eine schwerlösliche Säure vom Schmelzp. 262—264° in weißen, mikroskopisch kleinen Nadelchen ab, deren Bromgehalt für das Vorliegen einer *Brommethoxyisophthalsäure*: $C_9H_5BrO_3$, sprach (ber.: Br 29,08, gef.: 29,79). Die Hauptmenge des Oxydationsproduktes war aber in Ameisensäure leichter löslich, durch fraktionierte Fällung wurde aus dieser Lösung eine gegen 200° schmelzende Säure erhalten, welche annähernd die Zusammensetzung einer *Dibrommethoxytoluylsäure*: $C_9H_5Br_2O_3$, hatte (ber.: Br 49,36, gef.: 50,51). Bei einem zweiten Versuch konnte eine Säure vom Schmelzp. 210—212° in weißen, kleinen Kryställchen isoliert werden, welche eine *Dibrommethoxyisophthalsäure*: $C_9H_5Br_2O_3$, zu sein schien (ber.: Br. 45,18, gef.: 43,73). Das *Silbersalz* ergab 35,18 Ag (ber.: 38,01).

5 g Methyläther werden unter Zusatz von 9 g Silbernitrat mit 100 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) und 150 ccm Wasser 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Oxydation tritt rasch ein und Bromsilber scheidet sich in Menge ab. Man filtriert siedend heiß und läßt erkalten. Ein Teil der entstandenen Säure scheidet sich in weißen, weichen Nadeln ab, der Rest wird der Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform entzogen und das Chloroform verdunstet. Der Rückstand enthält viel Salpetersäure; er wird mit Soda *nahezu* neutralisiert, zur Trockne verdampft und mehrmals mit Äther oder Chloroform ausgezogen. Die beim Verdunsten hinterbleibende Säure wird mit der zuerst abgeschiedenen durch Umlösen in Alkali gereinigt und dann aus Benzol oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Lange, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 206—207°, leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, weniger in Benzol.

0,1358 g gaben 0,1041 AgBr.

	Ber. für $C_9H_5BrO_3$	Gef.
Br	32,63	32,62

Das *Silbersalz* bildet einen weißen, sich am Licht rasch schwärzenden Niederschlag.

5-Tribromisopropenyl-3-brom-2-kresol (Formel XIII).

Die Verbindung entsteht bei der Reduktion des *Pentabromchinons*, hat aber nur in Form der Acetylverbindung rein erhalten werden können.

Man erhitzt das Chinon mit 4—5 Tln. Eisessig und setzt Zinnchlorürlösung bis zur vollständigen Entfärbung zu, fällt mit Wasser aus und wäscht das ausgeschiedene Öl andauernd mit Wasser; es wird schließlich fest und kann auf Ton getrocknet werden.

Acetylverbindung. Man löst das Rohprodukt in wenig Essigsäureanhydrid, setzt etwas konz. Schwefelsäure zu und läßt einige Zeit stehen. Das Acetylderivat scheidet sich krystallinisch ab, es wird abgesaugt und nach dem

Auswaschen mit wenig Eisessig aus Alkohol umkry-
stallisiert.

Glänzende, anscheinend rhombische Prismen oder
Tafeln vom Schmelzp. 90—91°, leicht löslich in Alkohol
und in Eisessig.

I. 0,3060 g gaben 0,3194 CO₂ und 0,0532 H₂O.

II. 0,2025 g „ 0,3004 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₂ H ₁₀ Br ₄ O ₂	I	II
C	28,46	28,47	—
H	1,99	1,94	—
Br	63,22	—	63,13

*Einwirkung von Anilin auf das Hexabrompseudobromid
und auf das Pentabromchinon.*

Pentabromisopropyl-o-kresolpseudoanilid (Formel XIV).

Die Einwirkung von Anilin auf das Pseudobromid
verläuft normal; es findet zunächst Abspaltung von
Bromwasserstoff und Bildung des Chinons statt, welches
sich dann mit dem Anilin vereinigt.

Das entstehende Anilid ist aber, entgegen den bis-
jetzt bei den Pseudobromiden gemachten Beobachtungen
alkalunlöslich und zeigt auch sonst ein eigenartiges Ver-
halten.

Zur Darstellung der Verbindung kann man sowohl
von dem Pseudobromid als auch vom Chinon aus-
gehen.

6 g feingepulvertes Hexabrompseudobromid werden
mit 60 g Eisessig und 15 g Anilin so lange geschüttelt,
bis das zunächst entstehende gelbe Pentabromchinon¹⁾
vollständig in das farblose Anilid umgewandelt ist, was
mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Dann wird ab-
gesaugt, mit wenig Eisessig ausgewaschen und aus

¹⁾ Die Chinonbildung kann genau verfolgt werden; aus 1 g
Pseudobromid hatten sich, als der Versuch rechtzeitig unterbrochen
wurde, 0,6 g Chinon abgeschieden, die abgesaugte Eisessiglösung
gab nach längerem Stehen 0,2 g Anilid.

Benzol-Benzin umkrystallisiert; am besten in der Weise, daß man zunächst in wenig warmem Benzol löst und dann Benzin zusetzt. Auch aus Benzin allein läßt sich die Verbindung umkrystallisieren, ist darin aber schwer löslich. Ausbeute 5 g.

In gleicher Weise verfährt man bei der Darstellung des *Anilids* aus dem Chinon; auf 5 g Chinon genügen 8 g Anilin.

Das *Anilid* krystallisiert in kleinen, glänzenden, farblosen Krystallen, die leicht eine gelbliche Farbe annehmen; in Aceton und in Benzol ist es leicht löslich, in Benzin löst es sich schwer. Es schmilzt unter vorheriger Gelbfärbung (124—125°) scharf bei 128—129° zu einer gelbroten Flüssigkeit, die bei 140° Gas entwickelt.

- I. 0,3346 g gaben 0,3739 CO₂ und 0,0698 H₂O.
 II. 0,1961 g „ 4,4 ccm Stickgas bei 9° und 748 mm Druck.
 III. 0,2429 g „ 0,3584 AgBr.
 IV. 0,1210 g „ 0,1790 AgBr.

	Ber. für	Gef.			
	C ₁₆ H ₁₄ Br ₅ NO	I	II	III	IV
C	30,19	30,47	—	—	—
H	2,22	2,33	—	—	—
N	2,21	—	2,64	—	—
Br	62,87	—	—	62,78	62,95

I, II und III aus Chinon dargestellt, IV aus Pseudobromid.

In Alkali ist das *Anilid* unlöslich, bei Gegenwart von Alkohol löst es sich auf, Zusatz von Säure scheidet einen harzigen, alkalilöslichen Körper ab. Beim Kochen mit Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol geht es mit gelber Farbe in Lösung; der entstehende Körper krystallisiert in kleinen intensiv gelben, glänzenden, rasch verwitternden Prismen, welche bei 223—224° unter Schwarzfärbung schmelzen. Mit Natronlauge gibt er ein orangegelbes Salz, welches sich in verdünntem Alkohol klar löst, mit Wasser allein entsteht eine trübe Lösung.

Die Natur dieser gelben Verbindung, welche bedeutend weniger Brom enthält als das Anilid (46,12 Proz.), haben wir noch nicht ermitteln können.¹⁾

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Göttingen.

Alicyclische Halogenketone;

von Arthur Kötz.

[Zweite Abhandlung.]

Über Monohalogenmonoketone aus penta-, hexa- und heptacyclischen Ketonen;

von A. Kötz, K. Blendermann, E. Kárpáti und R. Rosenbusch.

(Eingelaufen am 6. Juni 1913.)

Mit dem Austausch eines Kernwasserstoffatoms hexacyclischer Ketone durch Halogen und dem Einfluß der Stellung der Substituenten zur Carbonylgruppe in Mono- und Dialkylketonen auf diesen Austausch befaßten sich bereits die Arbeiten von Kötz und Steinhorst.²⁾ Die Versuche der Herren Rosenbusch³⁾, Kárpáti⁴⁾ und

¹⁾ Ein gleiches Verhalten zeigt auch das aus dem *Heptabromisopropylpseudobromid* (diese Annalen 343, 88 [1905]) zum Vergleich hergestellte *Anilid*; es ist ebenfalls alkalilöslich und geht beim Kochen mit Methylalkohol oder Eisessig in einen gelben Körper über.

²⁾ Diese Annalen 379, 1 (1911).

³⁾ Dissertation: Über Beeinflussung des chemischen Charakters von Derivaten cyclischer Ketone durch die Natur des Ringsystems. Göttingen 1911.

⁴⁾ Dissertation: Über heptacyclische Verbindungen aus Suberon. Göttingen 1910.

Blendermann¹⁾ behandelten die Einführung eines Atoms Halogen in das Cyclopentanon, Cycloheptanon und 1,4-Dimethylcyclohexanon-3.

1. Über die *Bildung* der α -Halogenketone des Cyclopentanons, Cyclohexanons und Cycloheptanons nach dem *Verfahren, Halogen auf die Ketone bei Gegenwart von Wasser und Calciumcarbonat* einwirken zu lassen, ist zu sagen, daß das Chlor am leichtesten in das Cyclohexanon, am schwierigsten in das Cyclopentanon einzuführen ist. Bei der Darstellung der Bromderivate ergibt sich ein ähnliches Bild, indem auch hier das Brompentanon am schwierigsten, sogar am weitaus schwierigsten zu gewinnen ist.

Wenn man mit Kurt H. Meyer²⁾ auf Grund seiner erfolgreichen Versuche, wie solcher von Lippmann³⁾, Lapworth⁴⁾, Willstätter und Mayer⁵⁾, F. L. Hahn⁶⁾, die Annahme macht, daß bei Einwirkung von Brom auf Ketone sich zunächst 2 At. Brom an die Enolform des Ketons addieren und erst die so entstehende Verbindung durch Bromwasserstoffabspaltung die α -Halogenketone liefert, so folgt daraus bei Betrachtung der oben beschriebenen Abstufungen in der Schwierigkeit der Einführung von Halogen in die drei Ketone, daß die *Tendenz zur Bildung der Enolformen* am größten beim Sechsring ist. Dafür sprechen auch Erfahrungen von Hancu⁷⁾; (doch sei hier erwähnt, daß nach Dieckmann⁸⁾ der Cyclopentanoncarbonester in höherem Maße enolisiert ist als der Cyclohexanoncarbonester). Mit der Behauptung aber, daß bei der Einwirkung von 1 Mol.

¹⁾ Dissertation Göttingen 1913.

²⁾ Diese Annalen **380**, 212 (1911).

³⁾ Zentralbl. **5**, 29 (1869).

⁴⁾ Journ. chem. Soc. **85**, 30 (1904).

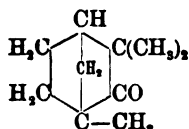
⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2202 (1908); diese Annalen **378**, 122 (1911).

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1552 (1911).

⁷⁾ Dissertation Bonn 1908.

⁸⁾ Diese Annalen **317**, 32 (1901).

Brom alle unzweifelhaften (gesättigten) Ketone nicht reagieren, sondern dies nur in der Enolform tun, dürfte Meyer wohl keine allgemein gültige Regel aussprechen, da z. B. in Ligroin gelöstes Fenchon, wie Wallach¹⁾ zeigte, in der Kälte leicht mit einem Mol. Brom reagiert. Hier ist, wie das Formelbild zeigt, eine Enolisierung



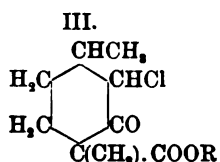
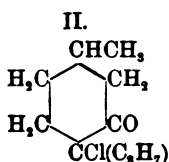
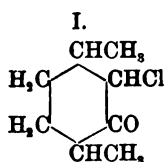
ausgeschlossen, es werden vielmehr 2 At. Brom und zwar an den Sauerstoff des Carbonyls addiert.

2. Über die *Beständigkeit* der Halogenketone ist zu erwähnen, daß die Chlorketone, vor Licht geschützt, recht haltbar sind, während die Bromketone auch in reinem Zustande sehr unbeständig sind; sie rauchen an der Luft und zersetzen sich beim Erwärmen unter gewöhnlichem Druck spontan. Unterschiede zwischen den einzelnen Homologen treten hier nicht sonderlich hervor, immerhin läßt sich feststellen, daß das Chlorhexanon sich etwas schneller als die anderen Chlorketone zersetzt; bei den Bromketonen jedoch sind deutliche Abstufungen nicht zu bemerken.

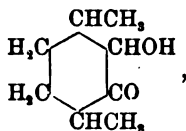
3. Die Chlorierung des *1,4-Dimethylcyclohexanons-3* interessierte wegen der Frage, ob ein Wasserstoffatom am C₂ oder C₄ substituiert werden würde. Es ergab sich, daß 1,4-Dimethylchlor-2-cyclohexanon-3 (I) gebildet wird. Dieses Ergebnis überraschte, da Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3 (p-Menthon-3) nach Beobachtungen von Kötze und Steinhorst Methyl-1-isopropyl-4-chlor-4-cyclohexanon-3 (II) bildete. Der Beweis für das abweichende Verhalten des Dimethylcyclohexanons wurde folgendermaßen erbracht. Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-carbonester-4, der am C₄ kein ersetzbares Wasserstoffatom

¹⁾ Terpene und Campher (1908) S. 547.

mehr aufweist, wurde in den Dimethyl-1,4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonester-4 (III) übergeführt und dieser



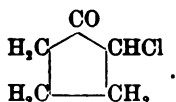
Ester gab bei der Hydrolyse und Kohlensäureabspaltung



1,4-Dimethylcyclohexanon-3-ol-2, das mit dem aus — durch Chlorieren von Dimethylcyclohexanon gebildeten — Chlordimethylcyclohexanon durch hydrolytische Abwandlung erhaltenen Oxydimethylcyclohexanon identisch ist.

Experimenteller Teil.

Chlor-2-cyclopentanon-1,



15 g Pentanon, 8,9 g geschlämmtes Calciumcarbonat und 10 ccm Wasser wurden in einem mit Thermometer, Rührvorrichtung und Chlorzuleitungsrohr versehenen Gefäß zunächst durch warmes Wasser auf etwa 50° vorgewärmt, hierauf wurde unter Zusatz einer Spur Jod unter kräftigem Rühren Chlor eingeleitet und so lange weiter erwärmt, bis eine an der Kohlensäureentwicklung bemerkbare Reaktion eintrat. Es ist unbedingt zu empfehlen im Sonnenlicht oder wenigstens bei gutem Licht im Freien zu arbeiten; während im Zimmer die Kohlensäureentwicklung erst nach 1½ Stunden begann, setzte sie so schon nach wenigen Minuten ein. Ohne weitere Zuführung von Wärme hielt sich nun die Temperatur konstant auf 40—45°. Nach 2 Stunden war das

Calciumcarbonat verbraucht. (Im Zimmer dauerte der Prozeß etwa 20 Stunden!) Das abgeschiedene, beinahe wasserhelle, leicht stechend riechende Öl wurde abgehoben, die wäßrige Lösung ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde im Vakuum verdunstet. Das Chlorpentanon siedet bei 76—77° als farbloses Öl.

0,1051 g gaben 0,1897 CO₂ und 0,0523 H₂O.

0,3171 g „ 0,8844 AgCl.

	Ber. für C ₅ H ₈ OCl	Gef.
C	50,62	50,65
H	5,89	5,96
Cl	29,91	29,96

Brom-2-cyclopentanon-1.

Die Apparatur war dieselbe wie bei der Darstellung des Bromhexanons¹⁾, außerdem war eine Rührvorrichtung angebracht. In dem Bromierungsgefäß befanden sich 22 g Pentanon, 13 g Calciumcarbonat und 14 ccm Wasser. Da Brom zuerst schwer einwirkte, selbst nicht bei einer Temperaturerhöhung auf 40°, gab man Eisenfeile hinzu und schließlich wurde auf 50° erwärmt. Es wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach kurzer Zeit trat eine Eigenreaktion ein: der Äther erwärmte sich. Bei der Destillation ging bei 13 mm zwischen 70 und 80° ein gelblich gefärbtes, in den Augen beißendes Öl über.

Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, wurde die Temperatur während des ganzen Prozesses auf etwa 40° gehalten. Nach 7 Stunden wurde der Versuch unterbrochen, da die Reaktion zu träge war und man befürchten mußte, daß zuviel verharzte. Es wurde Äther hinzugegeben, ferner etwas konz. Salzsäure, um das unverbrauchte Calciumcarbonat zu lösen. Nach einiger Zeit trat eine heftige Reaktion ein. Das ausgeätherte Produkt wurde rektifiziert; so wurden aus etwa 15 g

¹⁾ Kötze und Götz, diese Annalen 358, 158 (1808).

Pentanon nach dreimaliger Fraktionierung 5 g des bei 15 mm von 79—82° siedenden Brompentanons erhalten. Es stellt eine die Schleimhäute heftig reizende wasserklare Flüssigkeit vor; nach kurzem Stehen schon färbt sie sich gelb bis dunkelbraun und verharzt allmählich.

0,3122 g gaben 0,3595 AgBr.

	Ber. für C_5H_8OBr	Gef.
Br	49,08	48,97

Chlor-2- und Brom-2-cyclohexanon-1.

Diese beiden Verbindungen wurden nach den Angaben von Takens¹⁾ und Götz²⁾ gewonnen. Zur Darstellung des Bromhexanons sei bemerkt, daß man die ätherische Lösung desselben nicht bei *gewöhnlichem* Druck durch Erwärmen, sondern im *Vakuum* vom Äther zu befreien hat. Unter gewöhnlichem Druck erfolgt, wenn der größte Teil des Äthers auf dem Wasserbad vertrieben ist, plötzlich unter lebhafter Dampfbildung eine heftige Reaktion: Es wird Bromwasserstoff abgespalten und das gebildete Hexanon kondensiert sich zu harzigen Produkten.

Chlor-2-dimethyl-1,4-cyclohexanon-3.

Ein Gemisch von 40 g p-Dimethylcyclohexanon, 16 g $CaCO_3$ und 32 ccm Wasser wurde in mäßig lebhaftem Chlorstrom unter starkem Rühren chloriert, bis sich alles Calciumcarbonat gelöst hatte. Es war darauf zu achten, daß die Temperatur 40° nicht überstieg. Bei hellem Wetter war die Reaktion schon nach einer bis anderthalb Stunden vollendet. Die Weiterverarbeitung geschieht wie beim Chlor-2-cyclopentanon (S. 51). Bei 108 bis 109° und 15 mm geht ein wasserklares, lichtbrechendes Öl über. Das Öl hatte menthonartigen Geruch, wirkte aber tränenreizend; in gut verschlossenem Ge-

¹⁾ Dissert. Göttingen 1910, S. 26.

²⁾ Dissert. Göttingen 1908, S. 27.

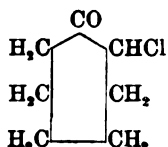
faße hielt sich das Chlorketon längere Zeit ohne sich zu verändern.

0,1606 g gaben 0,3543 CO_2 und 0,1150 H_2O .

0,1922 g „ 0,1729 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OCl}$	Gef.
C	59,83	60,17
H	8,10	8,01
Cl	22,10	22,25

Chlor-2-cycloheptanon-1,



In ein Gemisch von 13 g Cycloheptanon mit 5,8 g feingepulvertem Marmor und 10 g Wasser wurde langsam Chlor eingeleitet. Die Reaktion ging zuerst sehr langsam. Auch im späteren Verlaufe der Reaktion erwärmte sich das Reaktionsgemisch selten über 30° . Die Wasserkühlung ist nur ganz zu Ende der Reaktion notwendig geworden. Nach Verlauf von 6 Stunden wurde die Reaktion unterbrochen, da der Marmor beinahe schon ganz verbraucht war. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet. Bei 95° unter 13 mm Druck ging ein schwach gelbgefärbtes, stechend, aber nicht unangenehm riechendes, stark lichtbrechendes Öl über. Es verharzte dabei nur eine ganz kleine Menge. Ausbeute aus 13 g Keton 14 g Chlorketon.

0,2026 g gaben 0,1926 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$	Gef.
Cl	24,2	23,9

Brom-2-cycloheptanon-1 aus Cycloheptanon.

In eine Woulffsche Flasche, in der sich ein Gemisch von 20 g Suberon mit 10 g Marmorpulver und 22 g Wasser befand, wurden mit Zuhilfenahme eines

Kohlensäurestromes langsam 28,5 g Brom übergeblasen. Das Brom wollte anfangs überhaupt nicht auf das Cycloheptanon einwirken. Das Flüssigkeitsgemisch färbte sich nur vom unverbrauchten Brom rot, blieb aber vollkommen kalt und es entwickelte sich kein Bromwasserstoff. Die Reaktion ging nur dann, als man das Gefäß mit dem Bromierungsgemisch in 28° warmes Wasser stellte. Allmählich entfärbte sich das Gemisch und zugleich begann eine sichtbare Gasentwicklung. Die Reaktion verlief ziemlich gleichmäßig und es war nur darauf zu achten, daß durch Regelung des Kohlensäurestromes die Rotfärbung des Reaktionsgemisches vermieden wurde, da sonst zu befürchten war, daß das unverbrauchte Brom Verharzung des Suberons verursachen könnte. In 7 Stunden war der Marmor beinahe verbraucht. Noch vorhandene Spuren von Brom wurden mit schwefliger Säure entfernt, dann wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet. Unter 13 mm Druck ging bei 103° ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl über, das sich an der Luft so schnell zersetzte, daß von einer Analyse abgesehen wurde. Es roch stechend und etwas nach Benzoessäuremethylester.

Über Cycloketonalkohole;

von Arthur Kötz.

Über α -Oxyketone der Cyclohexanon- und Cycloheptanonreihe;

von Arthur Kötz, K. Blendermann, R. Rosenbusch und
E. Sirringhaus.

(Eingelaufen am 6. Juni 1913.)

Bouveault und Chereau¹⁾ führten das Chlor-2-cyclohexanon-1 durch Erhitzen mit Pottaschelösung in das Oxy-2-cyclohexanon-1 über. Kötz und Steinhorst²⁾ stellten aus den drei isomeren Methylcyclohexanonen und den beiden p-Menthanonen, Tetrahydrocarvon und Menthon, über die Monochlorverbindungen verschiedene *Oxycyclohexanone* dar. Uns interessierte eine Eigenschaft der α -Halogenketone der *Cyclopentan-* bis *-heptanreihe* zum Vergleich heranzuziehen, nämlich die Möglichkeit ihrer hydrolytischen Abwandlung unter Bildung von α -Oxyketonen, die den aliphatischen Zuckerarten entsprechen. Weiterhin bildete die Gewinnung des *Dimethyl-1,4-oxy-2-cyclohexanons-3* für die Ermittlung der Konstitution des aus Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3 und Chlor gewonnenen Monochlordimethyl-1,4-cyclohexanons-3 eine Rolle; schließlich interessierte uns die Gewinnung des *Oxy-2-p-menthons-3*. Die *C/Cl-Hydrolyse* wurde durch wäßrige Lösungen von Alkalicarbonat (bzw. Alkalibicarbonat) verschiedener Konzentrationen in der Kälte oder Wärme zu erreichen gesucht.

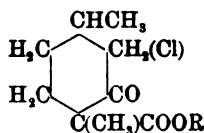
Das α -Oxypentanon — über dessen Bildung aus α -Chlorcyclopentanon durch Erhitzen mit Wasser mit oder ohne

¹⁾ Compt. rend. 142, 1086 (1906).

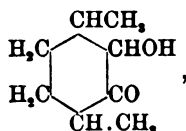
²⁾ Diese Annalen 379, 1 (1911).

Zusatz von BaCO_3 auf 100° Godchot und Taboury¹⁾ berichten — nach dem von uns angewandten Verfahren zu erhalten, hat sich als undurchführbar herausgestellt; es resultierten harzige Massen. Sirringhaus stellte fest, daß die Hydrolyse beim Chlorhexanon sich leichter vollzieht als beim Chlorsuberon, sie kann nämlich bereits durch mehrstündiges Schütteln mit Pottaschelösung in der Kälte durchgeführt werden, während beim Chlorsuberon nach Rosenbusch zur Erzielung guter Ausbeuten, die aber immer noch hinter den beim Oxyhexanon beobachteten zurückbleiben, sechsstündiges Erhitzen mit konz. Pottaschelösung nötig ist.

Oxy-2-dimethyl-1,4-cyclohexanon-3 wurde aus dem durch Chlorieren von Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3 gewonnenen Chlor-2-dimethyl-1,4-cyclohexanon-3 mittelst konz. Pottaschelösung in der Hitze gewonnen. Daß ihm die zugeschriebene Konstitution zukommt, wurde dadurch bewiesen, daß der — aus Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-



carbonester-4 durch Einführung von Cl gebildete — Chlor-2-dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-carbonester-4 bei der Hydrolyse unter gleichzeitiger CO_2 -Abspaltung ein mit dem obigen identisches Oxy-2-dimethyl-1,4-cyclohexanon-3,



gab. Aus dem Methyl-1-isopropyl-4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonester-4 (Chlor-2-p-menthonorcarbonester) wurde das Oxy-2-p-menthon-3 (Menthonol) gewonnen.

Von dem Verhalten des α -Oxycyclohexanons und

¹⁾ Compt. rend. 156, 332—334 (1913).

α-Oxycycloheptanons seien hier zunächst die Ergebnisse der Reaktionsfähigkeit des *Hydroxyls* und des *Carbonyls* sowohl gegenüber den für jede von ihnen charakteristischen Stoffen, wie auch solchen Verbindungen gegenüber erwähnt, die auf *beide* Gruppen wirken können.

1. *Verhalten des Hydroxyls.* Die beiden *α*-Oxyketone haben insofern deutliche Unterschiede aufzuweisen, als das *Oxyhexanon* keine sauren Eigenschaften besitzt, während man das *Oxysuberon* bei der Behandlung des Chlorsuberons mit Pottasche als Kaliumsalz erhält, aus dem es erst durch Säuren in Freiheit gesetzt werden muß.

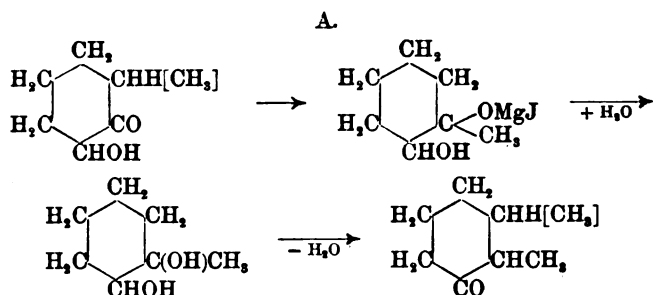
Das Hydroxyl läßt sich, wie die Bildung des Methoxyhexanons und -heptanons, des Äthoxyhexanons und Benzoyloxycyclohexanons zeigt, ätherifizieren und esterifizieren.

Das Äthoxyhexanon geht beim Erwärmen mit Methylalkohol in Methoxyhexanon über.

2. *Verhalten des Carbonyls.* Es wurde festgestellt, daß *α*-Oxycyclohexanon, wenn auch schwer, ein Semicarbazon und Oxim gibt, *α*-Oxycycloheptanon dagegen nicht. Wie Kahl¹⁾ bei den Zuckern zeigte, geben übrigens die Ketosen mit Säurehydraziden — im Gegensatz zu den Aldosen — keine Verbindungen. Die Reaktionsfähigkeit der Gruppe CO im Oxycyclohexanon gegenüber Semicarbazid und Hydroxylamin verschwand beim Ersatz des H der OH-Gruppe durch Alkylreste; *Methoxycyclohexanon* gibt weder Semicarbazon noch Oxim. Neigung zur Bildung der Gruppe $\text{—HC(OCH}_3\text{)—C(=NOH)—}$ scheint nicht zu bestehen, da es auch nicht gelang, das *Oxyhexanonoxim* nach der beim *Oxyhexanon* angewendeten Methode zu ätherifizieren.

Über das Verhalten des Carbonyls dem *Grignard-reagens* gegenüber liegen folgende Beobachtungen vor. Oxycyclohexanon ist nur schwer mit MgJCH_3 in Reaktion zu bringen. Die Umsetzung verlief aber nicht gemäß den Gleichungen:

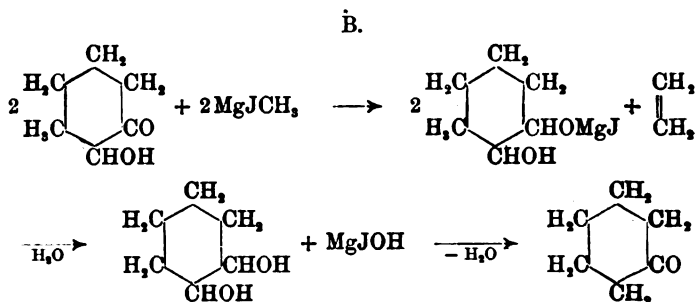
¹⁾ Zentralbl. 1904 II, 1493.



unter Bildung des o-Methylcyclohexanons, sondern führte zu dem *Cyclohexanon*. Dessen Entstehung erklärt sich durch die Beobachtung von Sabatier und Mailhe¹⁾, daß — oft als Neben-, manchmal als Hauptreaktion — die Rückbildung des dem Keton entsprechenden Alkohols unter gleichzeitiger Abspaltung eines Äthylenkohlenwasserstoffs stattfindet:



Für den vorliegenden Fall kommen die Gleichungen:



in Betracht.

Aus dem *Methyl-1-cyclohexanon-2-ol-3* wurde mittelst MgJCH_3 von Kötze und Anger²⁾ gemäß der Gleichungenfolge A ein *Dimethyl-1,2-cyclohexanon-3* gewonnen, das die Eigenschaften des von Kötze und Mähner³⁾ dargestellten Orthodimethylcyclohexanons zeigt.

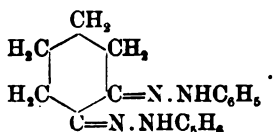
¹⁾ Zentralbl. 1905 II, 751.

²⁾ Diss. Göttingen 1911, 72.

³⁾ Diss. Göttingen 1913.

Während die Gruppe CO von *α*-Oxycyclohexanonem — wenn auch schwierig — mit dem Grignardreagens Umsetzungen zeigte, bleiben sie bei *α*-Oxalkylcyclohexanonem, wie z. B. dem Methoxyhexanon, aus.

3. *Gleichzeitige Reaktionen der Gruppen —CO— und —CH(OH)— bzw. —CO— und —CH(OAlkyl)—.* Daß *α*-Oxycyclohexanon gab nach Kötze und Takens¹⁾ mit Phenylhydrazin, wie die Ketosen, ein *Osazon*:



Es wäre zu erwarten gewesen, daß das *Methoxyhexanon* mit Phenylhydrazin ein *Phenylhydrazon* geben würde; überraschenderweise bildete sich aber aus *Methoxy-* wie aus *Äthoxyhexanon* dasselbe *Osazon* wie aus dem *Oxyhexanon*.

Unter dem Gesichtspunkte, daß —CO— und —CHOH— bzw. —CO— und —CH(OAlkyl)— bei der Reaktion gleichzeitig angegriffen werden, müssen vor allem die *Oxydationen* des Oxyhexanons und seiner Äther mit *Permanganat* behandelt werden.

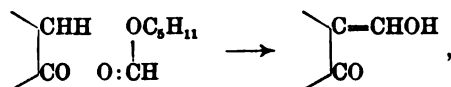
Als allgemeiner Unterschied war zu bemerken, daß die *Oxydation* beim Oxyhexanon sehr viel glatter und leichter verlief als bei *Methoxyhexanon*, daß also die Gruppe —OCH₃ auf die *Oxydation* hemmend wirkte, eine Erscheinung, die wiederum mit dem Einfluß der Gruppe —OCH₃ auf die Reaktionen des Carbonyls im Einklang steht. Wie dort die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe durch *Methoxyl* stärker eingeschränkt wurde als durch *Hydroxyl*, so traten auch hier, wo die CO-Gruppe mit diesen Gruppen zusammen in Reaktion tritt, diese Erscheinungen auf.

Bei der *Oxydation* des Oxyhexanons entsteht *Adipinsäure*, ebenso aus *Methoxyhexanon*.

¹⁾ Diss. Göttingen 1910, 29.

4. Verhalten der dem —CO— benachbarten Gruppe CH_2 im α -Oxyhexanon und α -Methoxyhexanon. Wie Wallach und Mallison¹⁾ und Wallach und v. Martius¹⁾ gezeigt haben, lassen sich cyclische Ketone der hydroaromatischen Reihe mit 1 oder 2 Mol. Aldehyd kondensieren, wobei der Aldehyd mit dem zum Ketoncarbonyl benachbarten Methylen in Reaktion tritt. Der Zimtaldehyd eignete sich hierzu besonders. Eine Ausnahme von dieser Kondensationsfähigkeit machten jedoch die Ketone, die in der Orthostellung ein Methyl als Substituenten tragen, die also die Gruppe $\text{—CH}_3\text{—CO—CH(CH}_3\text{)—}$ enthalten. Da nun das α -Oxyhexanon und α -Methoxyhexanon ebenfalls orthosubstituierte Ketone sind, war die Frage, ob die —OH und —OCH_3 -Gruppe ebenfalls auf die Kondensation hindernd wirken, naheliegend. Es wurde das Verhalten der Ketone gegen Benzaldehyd und Zimtaldehyd untersucht. Die Versuche wurden in alkoholischer Lösung ausgeführt und als Kondensationsmittel diente Natronlange. Das Ergebnis war, daß selbst nach längerem Stehen eine Kondensation nicht eintrat. Es läßt sich die Regel ableiten, daß bei Kondensation von hydroaromatischen Ketonen mit Aldehyden Methyl, Hydroxyl und Methoxyl als Substituenten in der Orthostellung zum Carbonyl des Ketons die dieser Gruppe benachbarte CH_2 -Gruppe in demselben Sinne beeinflussen.

Das Methoxyhexanon wurde auf sein Kondensationsvermögen mit *Ester* der Ameisen- und der Oxalsäure einer näheren Untersuchung unterzogen. Wie die cyclischen Ketone nach Arbeiten von Claisen²⁾, Wallach³⁾ und Steindorff mit Amylformiat Oxymethylenverbindungen geben:

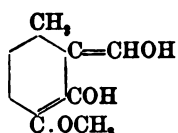


¹⁾ Wallach, Terpene und Campher, S. 103 (1908).

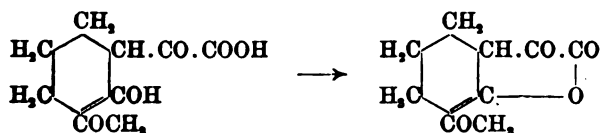
²⁾ Diese Annalen 231, 306 (1894).

³⁾ Terpene und Campher, S. 107.

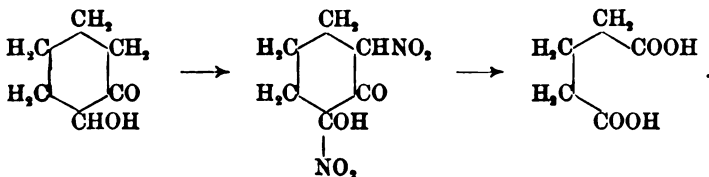
reagierte auch das Methoxyhexanon unter Bildung seines Oxyethylenderivates,



Die Kondensation von Oxalester mit alicyclischen Ketonen, die Kötzt und seine Mitarbeiter studiert haben, gelang auch im vorliegenden Falle, und zwar bildete sich aus der Oxalsäure ein Lacton¹⁾ der Konstitution:



5. Reaktionen, bei denen die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}(\text{OH})-$ bzw. $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}(\text{O Alkyl})-$ in Mitleidenchaft gezogen wird. Ein derartiger Fall liegt bei der Oxydation des α -Oxycyclohexanons und seines Äthers durch Salpetersäure vor. Hierbei wurde unter Sprengung des Ringes ein Kohlenstoffatom aus diesem eliminiert, so daß Glutarsäure entstand. Legt man diesem Vorgang die Erklärung, die Nametkin²⁾ vor einiger Zeit für die Oxydation von Grenzkohlenwasserstoffen durch Salpetersäure gegeben hat, zugrunde, so hat man sich den Übergang von Oxyhexanon in Glutarsäure folgendermaßen vorzustellen:



Der Übergang des Äthers in Glutarsäure verläuft ganz entsprechend. Hierbei wurden die Eintrittsstellen für die Nitrogruppen scheinbar in der Weise durch Konzen-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 88, 270 (1913).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges 42, 1372 (1909).

tration der Salpetersäure festgelegt, daß sie mit zunehmender Konzentration sich von dem sauerstofftragenden Kohlenstoffatom entfernen. Denn während im vorliegenden Falle die Oxydation mit HNO_3 vom spez. Gew. 1,22 Glutarsäure lieferte, erhielten Bouveault und Chereau¹⁾ bei der Oxydation des Oxyhexanons mit konz. HNO_3 ein Gemisch von Oxal- und Bernsteinsäure.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Darstellung des Cyclopentanon-1-ols-2 aus Halogen-2-cyclopentanon-1.

1. 5 g Chlorpentanon wurden mit 15 g Pottasche in 15 g Wasser 4 Stunden gekocht. Ausäthern führte nur zu harzigen Produkten.

2. 4 g Chlorpentanon wurden 2 Stunden mit einer Lösung von 12 g Natriumbicarbonat in 120 ccm Wasser am Rückflußkühler unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure gekocht. Weitere Behandlung wie oben mit gleichem Ergebnis.

3. 3,5 g Chlorpentanon und 6 g Silberacetat reagierten weder beim Erwärmen unter Äther, noch trocken auf dem Wasserbade. Als mit freier Flamme schwach angeheizt wurde, trat Verharzung ein.

Über weitere Versuche enthält die Dissertation Rosenbuschs, Göttingen 1911, S. 73 und 74, nähere Angaben.

α -Oxyhexanon aus Chlorhexanon.

50 g frisch destilliertes Chlorhexanon — das kein Hexanon mehr enthalten darf — wurden mit einer Lösung von 150 g Pottasche in 250 ccm Wasser geschüttelt. Nach 5—6 Stunden wurde das in Form kleiner Kügelchen gebildete Oxyhexanon auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 98° . Ausbeute 21 g, gleich 50 Proz.

¹⁾ Compt. rend. 142, 1086 (1906).

0,1852 g gaben 0,4279 CO₂ und 0,1447 H₂O.

	Ber. für C ₆ H ₁₀ O ₂	Gef.
C	63,2	63,0
H	8,8	8,7

Die *Benzoylverbindung* schied sich nach 24 Stunden aus, als zu 2 g Oxyhexanon in 10 g Pyridin und einigen Tropfen Eisessig die berechnete Menge Benzoylchlorid gegeben wurde. Die durch Waschen mit 30proz. Essigsäure von Pyridin gereinigten Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmelzp. 122—123°.

0,0877 g gaben 0,2293 CO₂ und 0,0503 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₄ O ₃	Gef.
C	71,5	71,3
H	6,4	6,4

Das *Semicarbazon* des Oxyhexanons schied sich erst nach sehr langem Stehen und wiederholtem tropfenweisen Zusetzen von Wasser aus. Schmelzp. 238°, aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1246 g gaben 0,2233 CO₂ und 0,0824 H₂O.

	Ber. für C ₇ H ₁₁ O ₂ N ₃	Gef.
C	49,1	48,9
H	7,6	7,4

Der *Methyläther* des Oxyhexanons bildete sich, als 10 g zu einer Lösung von 1,4 g Chlorwasserstoff in 20 g über Natrium destilliertem Methylalkohol gegeben und durch schwaches Erwärmen gelöst wurden, in einer Ausbeute von 54 Proz. Schmelzp. 162°, aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1748 g gaben 0,4190 CO₂ und 0,1446 H₂O.

	Ber. für C ₇ H ₁₁ O ₂	Gef.
C	65,6	65,6
H	9,4	9,3

Der in entsprechender Weise gewonnene *Äthyläther* des Oxyhexanons krystallisiert in Blättchen vom Schmelzp. 137°.

0,1630 g gaben 0,4035 CO₂ und 0,1422 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₄ O ₂	Gef.
C	67,6	67,5
H	9,8	9,8

Der *Methyläther* wurde auch erhalten, als 5 g Oxyhexanon in Natronlauge gelöst und *allmählich* unter Schütteln mit 5 g Jodmethyl versetzt wurden. Nach 14 Tagen wurden die Krystalle auf Ton getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpt. 162°.

0,1395 g gaben 0,3361 CO₂ und 0,1174 H₂O.

	Ber. für C ₇ H ₁₂ O ₂	Gef.
C	65,6	65,7
H	9,4	9,4

Die Versuche, das Oxyhexanon und das Methoxyhexanon mit *Benzaldehyd* und *Zimtaldehyd* in äthylalkoholischen Lösungen durch einige Tropfen Natronlauge zu kondensieren, führten nur zu den Natriumsalzen der Benzoesäure und Zimtsäure.

Das *Oxim* des Oxyhexanons bildete sich aus 8 g und der methylalkoholischen Lösung vom dreifachen der berechneten Menge Hydroxylamins nach 14 tägigem Stehen in einer Ausbeute von 8 g, gleich 89 Proz. Schmelzpunkt 102—103°, aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1643 g gaben 0,3370 CO₂ und 0,1265 H₂O.

0,2729 g „ 25,9 ccm Stickgas bei 13° und 756 mm Druck.

	Ber. für C ₈ H ₁₁ O ₂ N	Gef.
C	55,8	55,9
H	8,5	8,6
N	10,9	11,1

Cyclohexanon aus Oxyhexanon, Magnesium und Methyljodid.

(Siehe theoretischen Teil, S. 58).

Es wurde der unten näher geschilderte Weg zur Bildung des Dimethyl-1,2-cyclohexanons-3 aus Methyl-1-oxy-3-cyclohexanon-2 eingeschlagen. Bei der Destillation spaltete sich Wasser ab. Außer Oxyhexanon erhielt man ein Öl, das mit Methylalkohol und Semicarbazid das Semicarbazon des Cyclohexanons gab.

Dimethyl-1,2-cyclohexanon-3 aus Methyl-1-oxy-3-cyclohexanon-2.

(Siehe theoretischen Teil, S. 58).

1,9 Magnesium wurden mit 35 ccm absolutem Äther übergossen und unter Kühlung 11,1 g Methyljodid hinzugefügt. Dann wurden 10 g Oxyketon¹⁾, in 30 ccm Äther gelöst, unter Eiskühlung tropfenweise hinzugegeben. Nach dem Versetzen mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser wurde ausgeäthert. Beim Destillieren der getrockneten ätherischen Lösung ließ sich aus dem Vorlauf ein bei 178—179° siedendes Öl gewinnen, das als Dimethyl-1,2-cyclohexanon-3 anzusprechen ist.

0,2586 g gaben 0,7140 CO₂.

	Ber. für C ₈ H ₁₄ O	Gef.
C	76,19	76,79

Oxydation des Oxyhexanons mit Permanganat zu Adipinsäure.

5 g Oxyhexanon wurden in Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 5 g KMnO₄ in 500 ccm Wasser geschüttelt. Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung wurde unter Einleiten von Kohlensäure zur Trockne verdampft und die mit Schwefelsäure abgeschiedene Adipinsäure in Äther aufgenommen. Schmelzp. 147—148°, aus Wasser umkrystallisiert.

0,1425 g gaben 0,2572 CO₂ und 0,0875 H₂O.

	Ber. für C ₆ H ₁₀ O ₄	Gef.
C	49,3	49,2
H	6,9	6,9

Oxydation des Oxyhexanons mit Salpetersäure zu Glutarsäure.

In 7 g siedende Salpetersäure vom spez. Gew. 1,22 wurden 2 g Oxyhexanon eingetragen. Nachdem alles gelöst war, wurde zur Vertreibung der nitrosen Gase kurze Zeit erwärmt. Nach mehreren Stunden schieden sich

¹⁾ Aus Chlor-3-methyl-1-cyclohexanon-2 (Anger, Dissertation Göttingen 1911, 71 und 72) wie Oxyhexanon, S. 62 gewonnen.

im Exsiccator über Schwefelsäure tafelförmige Krystalle aus. Schmelzp. 95—96°, aus Wasser umkrystallisiert.

0,1427 g gaben 0,2384 CO₂ und 0,0793 H₂O.

	Ber. für C ₆ H ₈ O ₄	Gef.
C	45,4	45,6
H	6,1	6,2

Oxymethylen-2-methoxy-6-cyclohexanon-1.

2 g Methoxyhexanon, in Äther gelöst, wurden mit 2 g Amylformiat versetzt. 0,4 g zugegebenes Natrium riefen eine Trübung und einen gelbbraunen Niederschlag hervor. Nach Zusatz von Wasser wurde die ätherische Schicht abgelassen und die dunkelrot gefärbte Lösung des Natriumsalzes des Oxymethylens nach mehrmaligem Ausäthern mit 30proz. Essigsäure versetzt. Das mit Äther aufgenommene Oxymethylen ging bei 98—100° unter 11 mm Druck als farblose Flüssigkeit von intensivem Geruch über.

0,1476 g gaben 0,3317 CO₂ und 0,1007 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₂ O ₄	Gef.
C	61,5	61,3
H	7,7	7,6

Sein *Semicarbazon* schied sich nach längerem Stehen in braunen Flocken aus. Schmelzp. 212—215°, aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1189 g gaben 21,8 ccm Stickgas bei 20° und 746 mm Druck.

	Ber. für C ₈ H ₁₅ O ₄ N ₂	Gef.
N	19,7	20,1

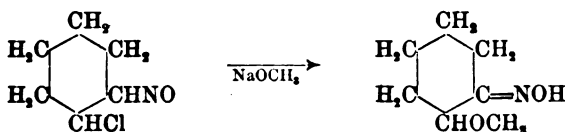
Überführung des Äthoxy- in das Methoxyhexanon.

Beim Erwärmen einer Lösung von Äthoxyhexanon in Methylalkohol erstarrte plötzlich die Lösung. Nach weiterem Erwärmen ging der Krystallbrei wieder in Lösung und nach dem Abkühlen schieden sich nadel förmige Krystalle vom Schmelzp. 162° ab.

0,1478 g gaben 0,3550 CO₂ und 0,1243 H₂O.

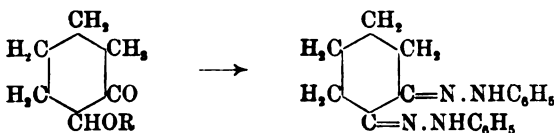
	Ber. für C ₇ H ₁₀ O ₄	Gef.
C	65,6	65,5
H	9,4	9,4

Über die erfolglosen Versuche, aus dem Methoxyhexanon das *Oxim* darzustellen, ist näheres in der Dissertation Sirringhaus, Göttingen 1912, S. 44 und 45, angegeben; auch die Umsetzung Nitroso-1-chlor-2-cyclohexan + Natriummethylat = Oximido-1-methoxy-2-cyclohexan:



ließ sich nicht verwirklichen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Methoxy- und Äthoxyhexanon,



1 g Methoxyhexanon (bzw. Äthoxyhexanon) wurde in eine Lösung von 5 g Phenylhydrazin und 3 g Eisessig eingetragen. Das sich rot färbende Gemisch wurde mit 20 ccm Wasser versetzt und eine halbe Stunde gekocht. Beim Abkühlen schied sich eine rote Krystallmasse aus. Schmelzp. 150—151°, aus Äthylalkohol umkrystallisiert.

0,1709 g gaben 0,4654 CO₂ und 0,1075 H₂O.

0,1407 g „ 23,8 ccm Stickstoff bei 17,5° u. 754 mm Druck.

0,1167 g (aus Äthoxyhexanon) gaben 0,3171 CO₂ u. 0,0725 H₂O.

0,1263 g gaben 20,6 ccm Stickgas bei 16° und 744 mm Druck.

	Ber. für C ₁₈ H ₂₀ N ₄	Gef.	
C	74,0	74,2	74,1
H	6,8	7,0	6,9
N	19,2	19,4	18,9

Oxydation des Methoxyhexanons mit Permanganat zu Adipinsäure.

Die Oxydation gestaltete sich erheblich schwieriger als die des Oxyhexanons. 5 g Methoxyhexanon wurden fein gepulvert, mit Natronlauge zu einem Brei angerührt

und mit einer Lösung von 6,2 g Kaliumpermanganat in 450 ccm Wasser 2 Stunden lang in einem doppelwandigen, durch Wasserdampf auf 100° erhitzten Kupferkessel geschüttelt. Aus der vom Braunstein abfiltrierten Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf Ausgangsmaterial überblasen. Der Rückstand wurde unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft und aus ihm durch verdünnte Schwefelsäure Adipinsäure freigemacht. Schmelzp. 147 bis 148°, aus Wasser umkrystallisiert.

0,1251 g Silbersalz gaben 0,0807 Ag.

	Ber. für $C_6H_8O_4Ag_2$	Gef.
Ag	59,98	59,78

Oxydation des Methoxyhexanons zu Glutarsäure durch Salpetersäure.

Die Oxydation wurde wie bei Oxyhexanon geleitet. Die Ausscheidung der Krystalle blieb jedoch länger aus auch mußte die Reinigung der Glutarsäure über das Calciumsalz vorgenommen werden. Schmelzp. 94—95°.

0,1188 g gaben 0,1886 CO_2 und 0,0602 H_2O .

	Ber. für $C_6H_8O_4$	Gef.
C	45,4	45,2
H	6,1	5,9

Darstellung von Oxy-2-cycloheptanon-1 aus Chlor-2-cycloheptanon-1.

1. Es wurde versucht, ob sich die bereits von Kárpáti¹⁾ angegebene Verseifung nicht schon in der Kälte durchführen ließe, da beim Erwärmen eine stärkere Bildung von Nebenprodukten sich nicht vermeiden läßt. Zu diesem Zwecke wurden 9 g Chlorsuberone mit einer Lösung von 27 g Pottasche in gleichen Teilen Wasser 2 Tage lang auf der Maschine geschüttelt. Es trat jedoch keine Reaktion ein.

2. Durch Einhaltung folgender Versuchsbedingungen gelang es die bisherige Ausbeute an Oxysuberone zu ver-

¹⁾ Vgl. Kárpáti, Diss. Göttingen 1910, 42.

bessern: 14 g Chlorsuberon wurden mit 40 g Pottasche in 50 ccm Wasser energisch unter starkem Rühren 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, hierauf ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und das Oxysuberon im Vakuum destilliert. So erhielt man 4,5 g Oxysuberon vom Schmelzp. 28° . Die Ausbeute war also von 22 Proz., wie sie Kárpáti angibt — er hatte nicht so starke Mittel angewandt — auf 36 Proz. gestiegen.

Methoxy-2-cycloheptanon-1.

In eine Lösung von 3 g Oxysuberon und 6 g Methylalkohol wurde Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis die Gewichtszunahme einen Gehalt von ungefähr 6 Proz. anzeigte. Nach kurzem Erwärmen am Rückflußkühler auf dem Wasserbad wurden der Alkohol und Chlorwasserstoff vertrieben und bei der Vakuumdestillation unter 12 mm Druck 2 g vom Siedep. $65-66^{\circ}$ erhalten, die einen angenehmen Geruch zeigten.

0,1202 g gaben 0,2982 CO_2 und 0,1073 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	Gef.
C	67,56	67,66
H	9,92	9,84

Die Bildung eines *Oxims* gelang weder beim Oxy- noch beim Methoxycycloheptanon.

Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-ol-2 aus Dimethyl-1,4-chlor-2-cyclohexanon-3.

50 g Chlordimethylcyclohexanon wurden mit einer heiß gesättigten Pottaschelösung, 300 g in 200 g Wasser, 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das entstandene Oxyketon wurde mit Wasserdampf übergeblasen, in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers erhielt man in guter Ausbeute das Oxyketon als ein wasserklares, stark lichtbrechendes Öl von angenehm erfrischendem Geruch, das unter 13 mm Druck bei 91° siedete.

0,1562 g gaben 0,4885 CO₂ und 0,1387 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₄ O ₂	Gef.
C	67,60	67,75
H	9,86	9,98

Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-ol-2 aus Dimethyl-1,4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonester-4.

Zunächst wurde der Dimethyl-1,4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonester-4 aus Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-carbonester-4 gewonnen.

Ein Gemisch von 50 g Dimethylcarbonester¹⁾, 16,6 Calciumcarbonat und 25 ccm Wasser wird durch einen mäßig schnellen Chlorstrom unter starkem Umrühren chloriert. Um Kondensationen zu vermeiden, ist darauf zu achten, daß die Temperatur 40° nicht übersteigt. Bei klarem Wetter war nach 3—4 Stunden alles Calciumcarbonat durch die frei werdende Salzsäure in Lösung gebracht. Da sich Chlorprodukte dieser Art sehr rasch zersetzen — die Zersetzung zeigt sich durch Dunkelwerden der Reaktionsprodukte an —, wurde sofort nach Beendigung des Chlorierens Äther hinzugefügt. Wurde nun durch die ätherische Lösung des Chlorketocarbonesters Luft gesogen, so ging mit dem Äther unter vermindertem Drucke Chlorwasserstoff und Chlor weg und das anfangs gelbgefärbte Öl wurde wasserklar. Auf diese Weise behandelter Chlorcyclohexanoncarbonester zeigte auch nach wochenlangem Stehen keinerlei Verharzung. Er konnte aber selbst im Vakuum nicht destilliert werden, da er Chlorwasserstoff abspaltete. Die Chloranalysen stimmten deshalb nicht. Es wurde deshalb auf die Isolierung des Esters verzichtet und die Weiterverarbeitung auf Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-ol-2, wie folgt, vorgenommen: 60 g wurden 6 Stunden lang mit einer heiß gesättigten Pottaschelösung, 300 g in 200 g Wasser, gekocht. Hierdurch wurde das Chlor

¹⁾ Diss. Bieber, Göttingen 1905, und Diss. Blendermann, Göttingen 1913.

gegen Hydroxyl ausgetauscht und gleichzeitig der Ester unter Kohlensäureabspaltung verseift. Das entstandene Oxyketon wurde mit Wasserdampf übergeblasen, in Äther aufgenommen und über Na_2SO_4 getrocknet. Es destillierte unter 13 mm Druck bei 91° und stimmte in seinen Eigenschaften mit dem aus dem Chlordimethylcyclohexanon gewonnenen überein.

0,0939 g gaben 0,2331 CO_2 und 0,0822 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gef.
C	67,60	67,70
H	9,86	9,80

Das aus dem Dimethyl-1,4-chlor-2-cyclohexanon-3 gewonnene Oxyketon wurde nach Schotten-Baumann bei Gegenwart von Alkali mit Benzoylchlorid versetzt. Es schied sich ein Öl ab, das in der Kälte zu farblosen Krystallen erstarrte. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag nach mehrfachem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei 162° .

0,1986 g gaben 0,5328 CO_2 und 0,1320 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$	Gef.
C	73,17	73,17
H	7,32	7,44

Da die *Benzoylverbindung* des Dimethylcyclohexanonols aus dem Chlor-2-dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-carbonester-4 ebenfalls bei 162° schmolz und beim Mischen beider Benzoylverbindungen keine Schmelzpunktserniedrigung eintrat, so war die Identität der beiden auf verschiedene Weisen gewonnenen Dimethylcyclohexanonole nachgewiesen.

Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3-ol-2 (p-Menthonol) aus Methyl-1-isopropyl-4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonester-4.

Aus dem Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3-carbonester-4¹⁾ wurde wie oben der Methyl-1-isopropyl-4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonester-4 gewonnen und dieser in der beim Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-ol-2 geschilderten

¹⁾ Kötzt und Hesse, diese Annalen 342, 325 (1905).

Weise in das p-Menthanon-3-ol-2 übergeführt. Siedepunkt_{17 mm} 139°.

0,1430 g gaben 0,3701 CO₂ und 0,1374 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O ₂	Gef.
C	70,59	70,58
H	10,59	10,75

Dieses Oxy-2-p-menthon-3 ist isomer mit dem aus dem Chlor-4-methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3 (Chlor-4-p-menthon-3) von Kötz und Steinhorst gewonnenen Oxy-4-p-menthon-3.

Ungesättigte Ringketone;

von *Arthur Kötz.*

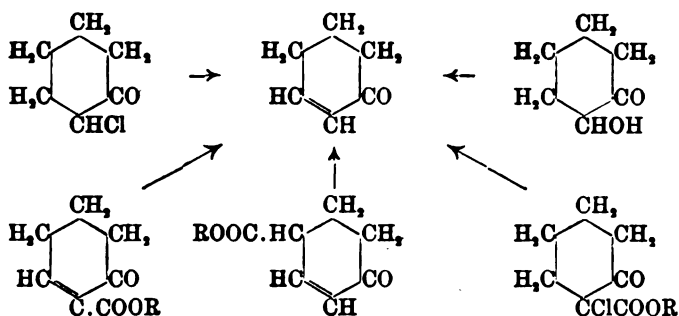
Über Cyclohexen-2-one-1 und das Cyclohepten-2-on-1 (Tropilen),

von *A. Kötz, K. Blendermann, F. Mähner und R. Rosenbusch.*

(Eingelaufen am 21. Juni 1913).

Unsere Versuche bezweckten, Vergleiche zu ziehen zwischen Vertretern der Cyclopentan-, -hexan- und -heptanreihe, und zwar interessierte hauptsächlich die Frage nach ihrer Bildung aus:

1. α -Halogenketonen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff,
2. α -Oxyketonen unter Abspaltung von Wasser,
3. ungesättigten Keton-1-carbonestern-2 (oder -4) durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure,
4. α -Halogen- β -ketoncarbonestern durch Verseifung und Abspaltung von Halogenwasserstoff und Kohlensäure.



Ungesättigte Ringketone aus α -Halogenketonen.

Festgestellt wurde, daß Jodwasserstoff leichter als Bromwasserstoff und dieser leichter als Chlorwasserstoff abgespalten wird und daß die Schwierigkeit Halogenwasserstoff abzuspalten vom Halogenpentanon zum Halogenheptanon wächst, was mit Wallachs¹⁾ Beobachtung, daß der Siebenring eine geringere Neigung zur Herstellung einer Doppelbindung im Ring zeigt als der Sechsring, in Einklang gebracht werden kann. Angewendet wurden zur Bindung des Halogenwasserstoffes primäre, sekundäre und tertiäre Basen wie Anilin, Benzylamin, Semicarbazid, Methylanilin, Dimethylanilin oder Natriumacetat und Eisessig; Wasser muß wegen der Bildung von Oxyketonen vermieden werden; am besten eignet sich Anilin und Trimethylamin. Das Nähere geht aus Kapitel II der Dissertation²⁾ von Rosenbusch hervor. Keiner der von uns eingeschlagenen Wege (Dissertation S. 60—62) führte vom α -Chlorpentanon oder α -Brompentanon zur Reingewinnung des Cyclopenten-2-ons-1, das nach Angaben von M. Godchot und F. Taboury³⁾ aus Chloreyclopentanone bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke, am besten in Gegenwart von überschüssigem Diäthylanilin, als Flüssigkeit vom Siedep. 135—136° entsteht, obwohl sich die

¹⁾ Diese Annalen 345, 144 (1905).

²⁾ Göttingen 1911.

³⁾ Compt. rend. 156, 332—334 (1913).

berechnete Menge Halogenwasserstoff an die angewendete Base gebunden vorfand.

Als bester Weg für die Bildung des *Cyclohexen-2-ons-1* erwies sich nach eingehenden Untersuchungen von Rosenbusch (Dissert. S. 63—66), die von Kötze und Grethe¹⁾ angegebene Methode der Einwirkung von Anilin auf α -Bromcyclohexanon. Aus α -Bromsuberon und Anilin gewann Kárpáti kleine Mengen α,β -*Cycloheptenon* (Tropilen); die Versuche Rosenbuschs (Diss. S. 67), durch Variation der Methode bessere Ausbeuten zu erzielen, scheiterten an der Schwierigkeit Bromsuberon rein zu gewinnen und der sehr festen Bindung des Broms im Siebenringketon.

Die Beständigkeit der α,β -ungesättigten Ketone nimmt von der Fünfringreihe zur Siebenringreihe bedeutend zu. Die in Parallele stehende Abnahme der Kondensationsfähigkeit (Verharzung) steht im Einklang mit der Beobachtung Wallachs²⁾, daß die Fähigkeit der *gesättigten* cyclischen Ketone zur Selbstkondensation, wobei Verbindungen entstehen, die dem Mesityloxyd und Phoron entsprechen, vom Pentanon zum Suberon stark abnimmt. Auch konnte der mit Bildung des Mesitylens aus Aceton vergleichbare Zusammentritt dreier Moleküle, wobei der Sauerstoff *jedes* Moleküls als Wasser austritt, bis jetzt leicht beim Pentanon, schwerer beim Hexanon, nicht beim Suberon verwirklicht werden. Auch bei der Kondensation der Ketone mit Aldehyden³⁾ zeigte sich, wie die Induktionsfähigkeit des Carbonyls auf benachbarte Methylengruppen mit der Ringerweiterung abnimmt.

Das *Cyclohepten-2-on-1*, von dessen Darstellung aus Bromsuberon oben die Rede war, interessierte ganz besonders, da seine Identität mit dem Tropilen⁴⁾ von Will-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 80, 493 (1909).

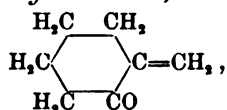
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2963 (1896).

³⁾ v. Martius, Diss. Göttingen 1908.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 465 (1911).

stätter als wahrscheinlich betrachtet wurde. Die Konstitution als *Tetrahydrobenzaldehyd* kam nicht mehr in Betracht, als Willstätter durch Darstellung einer Benzal- und Oxymethylenverbindung das Vorhandensein der Gruppe $\text{—CO—CH}_2\text{—}$ nachwies.

Die Reduktionsversuche hatten bisher noch nicht vom Tropilen zum Suberon geführt. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig war zwar ein Keton, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, entstanden; es war aber ein Isomeres des Suberons; Willstätter sprach es als ein Methylcyclohexanon an. Man konnte dessen Bildung zweifach deuten: entweder stellt das Tropilen ein ungesättigtes Methylcyclohexanon vor — hier käme wegen der Oxydation zur n-Adipinsäure nur ein *Methencyclohexanon*,



in Betracht — oder bei dem *Erhitzen* mit Zink und Eisessig findet die Umlagerung des Siebenringes zum methylierten Sechsring statt. (Vgl. die Bildung von Hexahydrotoluol bei der Behandlung von Suberyljodid mit Jodwasserstoff¹⁾).

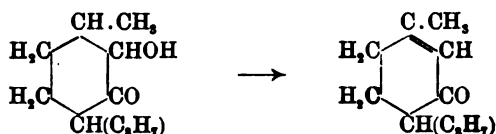
Wir stellten durch die Reduktion des *Tropilens* zu *Suberon* nach der Paalschen Methode, bei der Umlagerungserscheinungen äußerst unwahrscheinlich sind, die Konstitution als Cyclohepten-2-on-1 fest. Die Reduktion des Tropilens, dessen Siedepunkt mit dem aus Bromsuberon dargestellten und auf gleiche Weise reduzierten Cyclohepten-2-on-1 übereinstimmte, verlief ebenso *schnell* als — wie die Messung des verbrauchten Wasserstoffs zeigte — *quantitativ*. Das Reduktionsprodukt lieferte ein Semicarbazon²⁾, das, wie Schmelzpunkt, Mischproben und Analysen unzweifelhaft zeigten, mit dem des Suberons identisch ist.

¹⁾ Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 239.

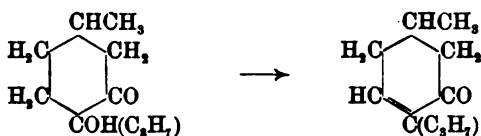
²⁾ Schmelzpunkt des Suberonsemicarbazons 163° (Zelinsky), des Methyl-2-cyclohexanonsemicarbazons $191\text{—}192^\circ$ (Wallach).

Ungesättigte Ringketone aus α -Oxyketonen.

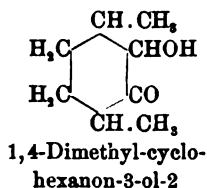
In der Abhandlung von Kötze und Steinhorst¹⁾ finden sich Angaben über die Überführung von α -Oxyketonen des o-, m-, p-Methylcyclohexanons, des p-Menthons-3 und des p-Menthons-2 (Tetrahydrocarvons) mittelst entwässelter Oxalsäure in α, β -ungesättigte Ringketone, deren Konstitutionsbestimmung einen Beweis für die *Stellung der Hydroxylgruppe* in den Cyclohexanonen erbrachte. Blendermann stellte das Oxy-2-p-menthon-3 dar, das mit dem Oxy-4-p-menthon-3 Steinhorsts isomer ist, und wollte daraus das Δ^1 -p-Menthenon-3 gewinnen.



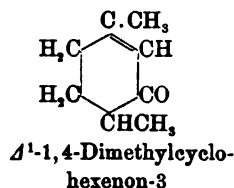
Da ihm diese Umsetzung nicht glückte, während Steinhorst das Δ^4 -p-Menthenon erhielt,



lag der Gedanke nahe, daß für das Gelingen der Reaktion die Stellung der OH-Gruppe an einem *tertiären* Kohlenstoffatom Bedingung sei. Diese Annahme wurde jedoch dadurch widerlegt, daß es Blendermann gelang, aus dem



das

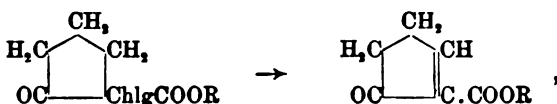


zu gewinnen.

¹⁾ Diese Annalen 379, 1 (1911).

Ungesättigte Ringketone aus ungesättigten
Keton-1-carbonestern-2 (oder -4).

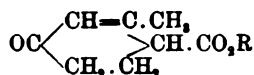
Über die Bildung von ungesättigten Cycloketon-carbonestern-2 aus Halogen-2-cycloketon-1-carbonestern-2 der 5-, 6- und 7-Ringreihe, wie z. B.:



liegen Versuche von Kötzt und seinen Schülern Rosenbusch (Diss.), Götz¹⁾, Grethe¹⁾ und Kárpáti (Diss.) vor.

Aus diesen Estern durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure Cyclohexen-2-one-1 zu erhalten, gelang Kötzt und Grethe¹⁾ bei dem Cyclohexen-2-on-1-carbonester-2 ($\Delta^{2,6}$ -Dihydrosalicylsäureester) und Methyl-5-cyclohexen-2-on-1-carbonester-2 (Methyl-4- $\Delta^{2,6}$ -dihydrohomosalicylsäureester).

Die ungesättigten Cycloketoncarbonester-4, wie z.B. der

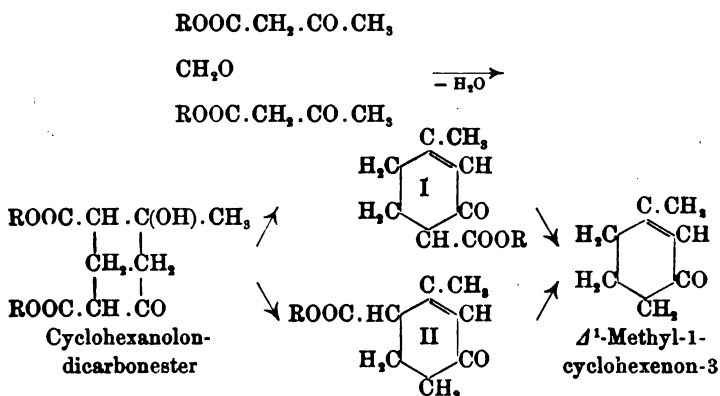


Methyl-3-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4 sind näher von Hagemann²⁾, Callenbach²⁾ und Rabe³⁾ untersucht worden. Durch Verseifen und Abspalten von CO_2 geben sie ebenfalls α,β -ungesättigte Ringketone. Für Kötzt, Anger und Mähner hatte der obige Ester wegen der aus seinen Alkylierungsprodukten zu erhaltenen ungesättigten und gesättigten Ketone Interesse; die Frage nach der Gewinnung eines der bisher noch unbekannten *o*-Menthone spielte dabei eine Rolle. Aus Formaldehyd (bzw. Methylenjodid) + 2 Mol. Acetessigester entsteht nämlich nach Knoevenagel (bzw. Hagemann) Cyclohexanolondicarbonester:

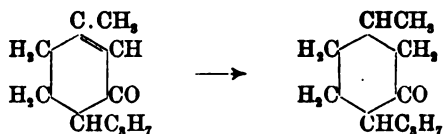
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 80, 496 448 (1909).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 639 (1897).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 970 (1905).



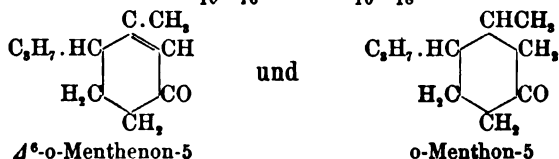
Dieser Dicarbonester geht unter Abspaltung von H_2O und einer COOC_2H_5 -Gruppe in den Methyl-3-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4 (II) über. Daß nicht der Methyl-3-cyclohexen-2-on-1-carbonester-6 (I) vorliegt, geht daraus hervor, daß der Ester nach Einführung der Isopropylgruppe und Verseifung und Abspaltung von CO_2 nicht das in p-Menthon-3 überzuführende Δ^1 -p-Menthenon-3:



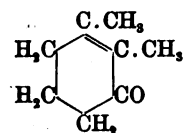
gab, sondern ein *Menthenon* lieferte, dessen Reduktionsprodukt ein Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ mit anderen Eigenschaften ist. Kötze und Anger vertraten die Ansicht, daß im Methyl-3-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4 das unter dem Einfluß der reaktivierenden Gruppen $-\text{COOR}$ und $-\text{C}=\text{C}-$ stehende tertiäre Wasserstoffatom am C-Atom 4

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

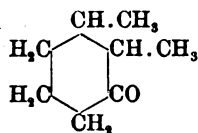
durch die Isopropylgruppe ersetzt werde und den daraus sich ableitenden Ketonen $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ die Konstitution



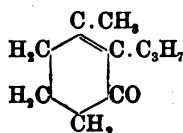
entspräche. Die Oxydationen des Menthenons durch Dieckmann¹⁾ einerseits, des — durch Methylierung des Methyl-3-cyclohexen-2-on-1-carbonesters-4 gewonnenen, bisher unbekannten — *Dimethylcyclohexenons* durch Kötzt und Mähner²⁾ andererseits ließen jedoch erkennen, daß der Ersatz des am C-Atom 2 befindlichen tertiären Wasserstoffatoms durch Isopropyl oder Methyl erfolgt. Den ungesättigten Dimethyl- bzw. Methylisopropylketonen und daraus gewonnenen gesättigten Dimethyl- bzw. Methylisopropylketonen kommen hiernach die folgenden Formelbilder zu:



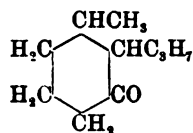
Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-on-3



1,2-Dimethylcyclohexanon-3

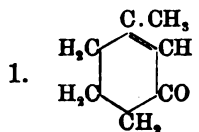


Methyl-1-isopropyl-2-cyclohexen-1-on-3



Methyl-1-isopropyl-2-cyclohexanon-3, *o*-Menthon-3

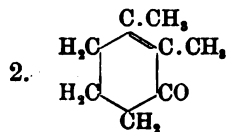
Die Oxydation mit kalter Kaliumpermanganatlösung führte nämlich beim



1. Methyl-1-cyclohexen-1-on-3

nach Hagemann

zu $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$ und CO_2 ,
 γ -Acetobuttersäure



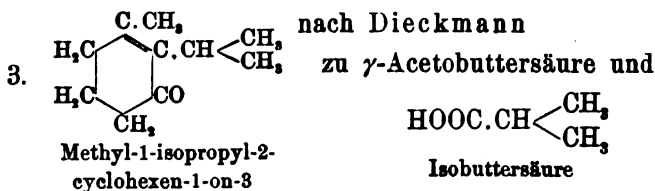
2. Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-on-3

nach Kötzt und Mähner

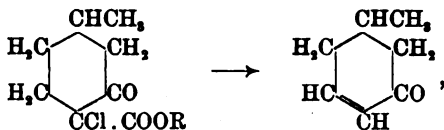
zu γ -Acetobuttersäure und

$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_3$,
Essigsäure,

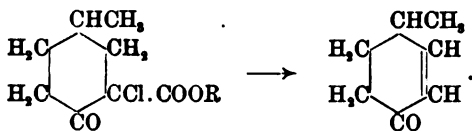
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2697 (1912)

*Ungesättigte Ringketone aus α -Halogen- β -ketoncarbonestern.*

Über die Gewinnung von α -Halogen- β -ketoncarbonestern der 5-, 6- und 7-Ringreihe liegen Untersuchungen von Kötzt und seinen Schülern Götz, Schüler, Kárpáti, Rosenbusch, Grube-Einwald usw. (siehe deren Dissertationen, Göttingen) vor. Von ihnen gelangten Grethe und Grube-Einwald durch Verseifung und Abspaltung von Halogenwasserstoff und Kohlensäure zu α,β -ungesättigten Ringketonen. Grethe¹⁾ gewann das — dem im vorigen Abschnitt erwähnten Methyl-1-cyclohexen-1-on-3 isomere — Methyl-1-cyclohexen-4-on-3 aus dem Methyl-1-chlor-4-cyclohexanon-3-carbonester-4,



Grube-Einwald²⁾ das Methyl-1-cyclohexen-2-on-4 aus dem Methyl-1-chlor-3-cyclohexanon-4-carbonester-3,

**Experimenteller Teil.***Cyclohexen-2-on-1.*

Zu den Angaben von Kötzt und Grethe³⁾ über die Bindung des überschüssigen Anilins (bei der Gewinnung

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 80, 498 (1909).

²⁾ Diss. Göttingen S. 25 (1913).

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 80, 493 (1909).

des Cyclohexen-2-ons-1 aus α -Bromhexanon) durch eine titrierte ätherische Chlorwasserstofflösung ist folgendes hinzuzufügen: Man muß den Kuchen von bromwasserstoffsauerm Anilin abfiltrieren, ehe man die ätherische Chlorwasserstofflösung tropfenweise zugibt, da sie sonst sehr langsam zum Anilin dringen kann. Ein nachheriges Zerkleinern des Kuchens hat nämlich eine plötzliche sehr stürmische Reaktion zur Folge, die zur Verharzung des Hexenons führt. Auch ist zweckmäßig, den Gehalt des Äthers an Chlorwasserstoff nur annähernd zu bestimmen, und die Zugabe von salzsaurem Äther zu unterbrechen, sowie saure Rektion eintritt, da ein Überschuß das Zusammenballen des schön ausgefallenen Anilinchlorhydrats zu einer klebrigen Masse infolge Kondensation des Hexenons bedingt.

Cyclohepten-2-on-1 oder Tropilen.

Es wurde von Kárpáti und Rosenbusch¹⁾ aus α -Bromsuberon und Anilin gewonnen. Für die Gewinnung des Tropilens aus Tropidinjodmethyolat wendet Rosenbusch anstatt des Ladenburgschen Kalinatrons, das die Retorte sehr angreift, Natronkalk mit gutem Erfolge an. Seine Reduktion nach Paal zum Suberon verläuft glatt und sehr schnell. Sein Oxim, aus Ligroin umkrystallisiert, schmilzt von 80—88°.

0,1072 g gaben 0,2633 CO₂ und 0,0899 H₂O.

0,1065 g „ 10,2 ccm Stickgas bei 20° und 759 mm Druck.

0,0444 g „ 4,35 ccm „ „ 19° „ 756 mm „ .

Ber. für C₇H₁₁ON

Gef.

C 67,14

66,99

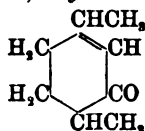
H 8,87

9,31

N 11,21

11,14 11,39

Dimethyl-1,4-cyclohexen-1-on-3,



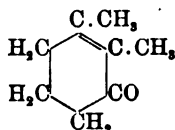
¹⁾ Diss. S. 67.

Blendermann erhitzte das von ihm dargestellte Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-ol-2 mit wasserfreier Oxalsäure eine Stunde lang auf 110° . Mit Wasserdampf wurde das gebildete Keton in guter Ausbeute übergetrieben. Bei 75° und 19 mm Druck siedet es als wasserklares, stark lichtbrechendes, angenehm würzig, ähnlich wie Menthon riechendes Öl.

0,1660 g gaben 0,4732 CO_2 und 0,1456 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$	Gef.
C	77,42	77,74
H	9,68	9,84

Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-on-3,



Der Hagemannsche Ester, Methyl-3-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4, wird mit Natriumäthylat und Methyljodid in den Dimethyl-2,3-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4 übergeführt. Dieser siedet unter 13 mm Druck bei $144\text{--}146^{\circ}$.

0,1213 g gaben 0,2991 CO_2 und 0,0890 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Gef.
C	67,23	67,25
H	8,23	8,21

Sein *Semicarbazon* bildet sich schnell, schmilzt bei 202° und ist schwer in Methylalkohol löslich.

0,1034 g gaben 0,2159 CO_2 und 0,0704 H_2O .

0,0931 g „ 13,0 ccm Stickgas bei 12° und 751 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2$	Gef.
C	56,88	56,94
H	7,56	7,62
N	16,60	16,43

Das *Oxim* schmilzt bei $109\text{--}110^{\circ}$.

0,0938 g gaben 0,2190 CO_2 und 0,0716 H_2O .

0,1573 g „ 9,15 ccm Stickgas bei 10° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{17}NO_2$	Gef.
C	62,51	62,35
H	8,12	8,36
N	6,64	6,83

Zur Gewinnung des *Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-ons-3* aus dem Dimethyl-2,3-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4 wurden 10 g Ester mit 3 g Ätzkali, die in 30 ccm Alkohol gelöst waren, 8 Stunden gekocht. Aus dem Kaliumsalz schied Schwefelsäure die Säure aus, und diese ging im Vakuum unter Kohlensäureabspaltung bei 60—70° in das Dimethylcyclohexanon über. Es siedete bei 118 bis 119° unter 12 mm Druck. Sein Semicarbazon bildet sich schnell und schmilzt (unter Zersetzung) bei 225°.

0,1306 g gaben 0,2846 CO_2 und 0,1002 H_2O .

0,0976 g „ 20,7 ccm Stickgas bei 22° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{15}N_2O$	Gef.
C	59,62	59,43
H	8,35	8,59
N	23,20	23,38

Dimethyl-2,3-cyclohexanon-1-carbonester-4

wird durch Reduktion des Dimethyl-2,3-cyclohexen-2-on-1-carbonesters-4 nach Paal als ein Öl vom Siedep. 256 bis 258° erhalten. Sein Semicarbazon bildet sich schnell, schmilzt bei 210—211° unter Zersetzung und ist identisch mit dem nach Paal reduzierten Semicarbazon des ungesättigten Esters.

0,0965 g gaben 0,1987 CO_2 und 0,0740 H_2O .

0,1478 g „ 21,6 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{17}N_2O_2$	Gef.
C	56,43	56,16
H	8,29	8,58
N	16,47	16,60

Ein Oxim des gesättigten Esters konnte nicht erhalten werden.

Dimethyl-1,2-cyclohexanon-3

wurde aus dem Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-on-3 durch Reduktion nach Paal gewonnen. Es siedet unter 11 mm

bei 84°, wie das von Anger auf anderem Wege gewonnene Keton.

0,1250 g gaben 0,3484 CO₂ und 0,1265 H₂O.

	Ber für C ₈ H ₁₄ O	Gef.
C	76,12	76,02
H	11,19	11,32

Sein Semicarbazon bildet sich langsamer als das des Dimethylhexenons, ist aber leichter in Methylalkohol löslich. Es schmilzt bei 203—204°.

0,1061 g gaben 0,2292 CO₂ und 0,0892 H₂O.

0,1173 g gaben 23,8 ccm Stickgas bei 17° und 746 mm Druck.

	Ber. für C ₈ H ₁₇ N ₃ O	Gef.
C	58,96	58,91
H	9,36	9,41
N	22,95	23,10

Abbau des Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-ons-3 durch Oxydation.

Eine Mischung von 1,5 g Dimethylcyclohexenon mit 400 ccm Wasser wurde durch eingetragene Eisstückchen gekühlt, so daß die Temperatur nicht über 6° stieg. Zu dieser Mischung tropfte eine Lösung von 3,82 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser. Der gebildete Braunstein wurde abfiltriert und das noch schwach bräunliche Filtrat mit schwefliger Säure entfärbt. Die Lösung wurde bis auf etwa 20 ccm eingedampft und mit einem geringen Überschuß von Semicarbazidchlorhydrat (ohne Zusatz von Natriumacetat) gefällt. Nach kurzem Schütteln schied sich das *Semicarbazon* der *γ-Acetobuttersäure* aus und wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 175° (nach Vorländer¹⁾ gegen 180°, nach Dieckmann²⁾ gegen 170°).

0,1135 g gaben 0,1873 CO₂ und 0,0738 H₂O.

0,1125 g „ 22,3 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck.

	Ber. für C ₇ H ₁₃ N ₃ O ₄	Gef.
C	44,89	45,01
H	7,00	7,28
N	22,46	22,43

¹⁾ Diese Annalen 294, 269 (1896).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2704 (1912).

Im Filtrat des Semicarbazons wurde die Essigsäure mittelst der Kakodyl- und Essigesterreaktion nachgewiesen.

Methyl-3-isopropyl-2-cyclohexanon-1-carbonester-4.

Der Methyl-3-isopropyl-2-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4 von Callenbach¹⁾ wurde nach Paal reduziert. Das Reduktionsprodukt siedet bei 268—270° oder unter 14 mm Druck bei 142—144°.

0,1192 g gaben 0,3020 CO₂ und 0,1064 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₂₂ O ₃	Gef.
C	68,97	69,10
H	9,81	9,99

Der Versuch, von diesem Ester zum o-Menthon-3 zu gelangen, scheiterte an der schwierigen Verseifbarkeit.

o-Menthon-3 (Methyl-1-isopropyl-2-cyclohexanon-3).

Das Isopropylmethylcyclohexenon Callenbachs, für das nach Dieckmanns und unseren Untersuchungen die Konstitution als Methyl-1-isopropyl-2-cyclohexen-1-on-3 nachgewiesen ist, wurde nach Paal reduziert. Das entstandene Menthon wurde mit Wasserdampf destilliert, ausgesalzen, ausgeäthert und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Menthon riecht schwach pfefferminzartig und hat den Siedepunkt, den Kötze und Anger schon angeben, 204° oder 95—96° unter 25 mm Druck.

0,1712 g gaben 0,4486 CO₂ und 0,1836 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O	Gef.
C	77,85	77,84
H	11,77	12,00

Das Semicarbazon bildet sich schnell; es schmilzt bei 204—205°.

0,1025 g gaben 0,2347 CO₂ und 0,0920 H₂O.

0,1203 g „ 21,4 ccm Stickgas bei 20° und 756 mm Druck.

	Ber. für C ₁₁ H ₂₁ N ₃ O	Gef.
C	62,50	62,45
H	10,02	10,04
N	19,90	20,15

Ein Oxim konnte nicht erhalten werden.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 643 (1897).

Methyl-1-cyclohexen-2-on-4.

15 g Methyl-1-chlor-3-cyclohexanon-4-carbonester-3 wurden mit 30 g Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Wasser und Übersättigen mit Natriumhydroxyd wurde $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt und das Methyl-1-cyclohexen-2-on-4 durch Wasserdampfdestillation erhalten. Unter 13 mm Druck ging bei 81—85° ein helles Öl über, das mit dem von Kötze und Steinhorst gewonnenen im Siedepunkt übereinstimmte.

0,1842 g gaben 0,5180 CO₂ und 0,1505 H₂O.

	Ber. für C ₇ H ₁₀ O	Gef.
C	76,36	76,49
H	9,16	9,11

Über die Konstitution der sogenannten α - und β -Halogendiphenacyle;

von *Oskar Widman*.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität
Upsala.]

(Eingelaufen am 25. Mai 1913.)

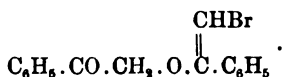
Vor einigen Jahren habe ich¹⁾ erwiesen, daß die sogenannten α - und β -Halogendiphenacyle nicht die von G. Paal und H. Schulze²⁾ angegebenen Formeln haben könnten. Es war mir damals nicht bekannt, daß schon früher W. Lloyd Evans³⁾ aus beinahe denselben Gründen wie ich Einwendungen gegen die Auffassung der ge-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3261 (1909).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2386 (1903).

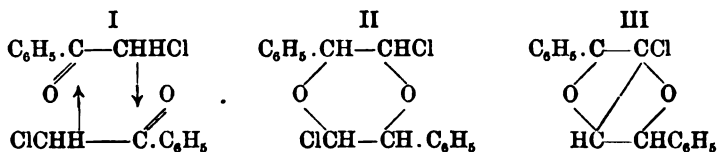
³⁾ Amer. chem. Journ. **35**, 115 (1906).

nannten Forscher vorgebracht hatte. Evans schlug seinerseits die folgende Formel für diese Verbindungen vor:



Auch diese kann indessen nicht richtig sein, teils weil es nie gelungen ist eine Ketogruppe nachzuweisen, teils weil die Verbindungen weder Bromlösung noch Permanganat entfärben.

Ich selbst sprach eine andere Ansicht aus, indem ich annahm, daß bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die ω -Halogenacetophenone zuerst ein einfaches Kondsationsprodukt (II) entsteht und in zweiter Phase daraus Halogenwasserstoff unter Bildung von den α - und β -Halogendiphenacylen (III) abgespalten wird.



Die von Paal gemeinschaftlich mit Stern¹⁾ und Schulze²⁾ beschriebene Reihe von Säurechlorid- und Halogenwasserstoffadditionsprodukten der isomeren α - und β -Halogendiphenacyle war indessen einigermaßen rätselhaft und lud zu näherer Untersuchung ein, die ich mit Hrn. G. K. Almström ausführte. Die dabei gewonnenen Ergebnisse veranlaßten zwar eine Modifikation meiner früheren Anschauungen, die, wie ich hoffe, endgültige Lösung der Konstitutionsfrage konnte aber nur durch sehr eingehendes Studium der *Einwirkungsprodukte von Hydrazinhydrat und von Anilin auf die α - und β -Halogendiphenacyle* erreicht werden.

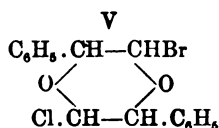
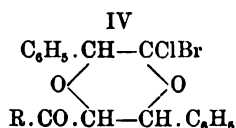
Theoretischer Teil.

Die genannten Forscher hatten gefunden, daß die α - und β -Chlor- oder Bromdiphenacyle bei 100° im Ein-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1609 (1901).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2886 (1902).

schmelzrohr leicht Fettsäurechloride oder -bromide und die β -Verbindungen sogar noch leichter in Eisessiglösung Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff addieren. Für die Konstitutionsbestimmung war besonders wichtig die Angabe, daß die Additionsprodukte ebenso wie die Muttersubstanzen sowohl gegen Ketonreagenzien (Phenylhydrazin, Hydrazinhydrat) wie gegen Hydroxylreagenzien (Essigsäureanhydrid, Phenylisocyanat, Thioessigsäure) unempfindlich seien, daß sie von Alkalien angegriffen würden und daß die Verbindungen β -Chlordiphenacyl + Acetylbromid und β -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid unter sich *identisch* seien. Unter Zugrundelegung meiner oben angeführten Formeln nahm ich, zur Erklärung, für die Säurechlorid(-bromid-)verbindungen die Konstitution IV und für die Halogenwasserstoffadditionsprodukte die Formel V an:



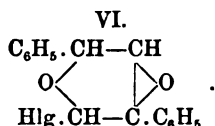
Was zunächst die Unempfindlichkeit der Halogenwasserstoffadditionsprodukte gegen Hydroxylreagenzien betrifft, so hatte ich selbst die Verbindung β -Bromdiphenacyl + HCl andauernd mit Essigsäureanhydrid gekocht, ohne eine Reaktion wahrnehmen zu können. Diese Angabe kann ich auch jetzt bestätigen. Nunmehr fand ich aber, daß in einer Lösung des genannten Körpers in einem Fettsäureanhydrid durch einige Tropfen konz. Schwefelsäure beim Erwärmen sofort ein Acidylderivat entsteht, das mit dem entsprechenden Säurehalogenidadditionsprodukt identisch ist. Diese Stoffe können also nach dieser Methode bequem dargestellt werden. Wie sich die Halogenwasserstoffverbindungen gegen die übrigen Hydroxylreagenzien, Phenylisocyanat und Thioessigsäure, verhalten, habe ich nicht nachgeprüft. Indessen erweist obige Reaktion, daß die *Halogenwasserstoffadditionsprodukte in der Tat ein Hydroxyl enthalten*.

Daß die letztgenannten Verbindungen gerade entgegen den Angaben von Paal und Schulze äußerst leicht an alkoholische Alkalilauge Halogenwasserstoff abgeben, habe ich schon in meiner ersten Publikation nachgewiesen, indem ich aus der Verbindung β -Bromdiphenacyl + HCl durch Natriumäthylat α - und β -Bromdiphenacyl erhielt. Bei weiterer Untersuchung zeigte sich, daß aus den gemischten Additionsprodukten stets nur der *addierte* Halogenwasserstoff austritt. Auch die Säurehalogenidadditionsprodukte werden ebenso leicht vom Alkaliäthylat angegriffen, indem zunächst Halogenwasserstoffverbindungen entstehen und dann α - und β -Halogendiphenacyl regeneriert wird.

Schließlich wurde auch die von Paal und Schulze behauptete Identität der Verbindungen β -Chlordiphenacyl + Acetylbromid und β -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid nachgeprüft. Nachdem gefunden war, daß aus den Halogenwasserstoffverbindungen mit Säureanhydriden durch konz. Schwefelsäure ganz dieselben Produkte entstehen wie durch direktes Erhitzen von den Halogendiphenacylen mit Säurechloriden, wurde die Schwefelsäuremethode zu dieser Prüfung angewendet. Die so erhaltenen beiden Körper hatten zwar denselben, von Paal und Schulze angegebenen Schmelzpunkt und dasselbe Aussehen, sie geben aber bei der Behandlung mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung verschiedene Produkte, jener *Chlordiphenacyl*, während in der Mutterlauge *nur* Brom vorhanden ist, dieser unter Austritt von nur Chlor neben einem *Bromdiphenacyl* auch β -Bromdiphenacyl + Chlorwasserstoff. Sie können deshalb *nicht identisch* sein, die zusammenfallenden Schmelzpunkte beruhen auf einem Zufall und die von Lenk ausgeführten krystallographischen Bestimmungen zeigen nur, daß die Verbindungen isomorph sind. Übrigens haben wir auch die entsprechenden Propionyl- und Valerylverbindungen aus den Verbindungen β -Chlordiphenacyl + HBr und β -Bromdiphenacyl + HCl dargestellt. Hier unterscheiden

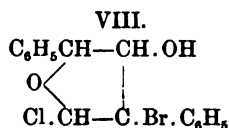
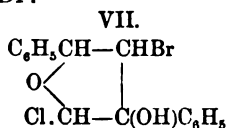
sich sogar die Schmelzpunkte scharf voneinander, 69 bzw. 106° (Propionyl), 93 bzw. 105° (Valeryl).

Die eben besprochenen Korrekturen der älteren Angaben haben die Sachlage wesentlich verändert. Schon die Tatsache, daß die Halogenwasserstoffadditionsprodukte Hydroxyl enthalten, macht eine Änderung meiner älteren Formeln nötig. Nimmt man nun an, daß bei der Bildung des Halogendiphenacyls aus dem ersten Kondensationsprodukt (II) der Austritt von Halogenwasserstoff unter Entstehung einer 1,3-Kohlenstoffbindung statt einer 1,4-Bindung zustande kommt, so gelangt man zu folgender Konstitution für die Halogendiphenacyl:



Diese Formel dürfte auch die einzige sein, die sowohl dem schon bekannten als auch dem unten noch zu beschreibenden Verhalten dieser Verbindungen Rechnung trägt.

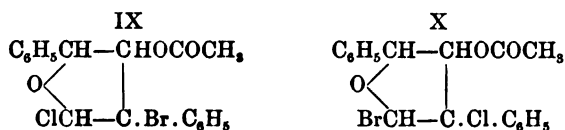
Sie enthält eine „Oxido“gruppe¹⁾ und erklärt damit besonders gut das Vermögen, Halogenwasserstoff und Säurechloride zu addieren. Die Halogenwasserstoffadditionsprodukte müssen demnach hydroxylhaltig sein und sich als Halogenhydrine verhalten, was sie ja auch tun. Die Theorie erlaubt indessen zwei strukturisomere Formen für solche Verbindungen, z. B. für das β -Chlordiphenacyl + HBr:



Die eine Form (VII) enthält das Hydroxyl sowohl zum Brom wie zum Chlor benachbart und sollte bei der Einwirkung von alkoholischem Alkali beide ungefähr

¹⁾ Bezüglich der Benennung siehe Japp und Michie, Journ. chem. Soc. 83, 281 (1903).

gleich leicht verlieren. Die andere Form (VIII) kann aber nur Bromwasserstoff abgeben. Auf Grund der oben erwähnten Reaktionen der bisher bekannten Verbindungen scheint deshalb für sie nur die letztere Formel (VIII) in Frage kommen zu können. Daß die Halogenwasserstoffverbindungen acidyliert werden können und dabei mit den Säurehalogenidadditionsprodukten identische Körper geben müssen, ist ohne weiteres verständlich. Aus den Formeln für die Verbindungen β -Chlordiphenacyl + Acetyl bromid (IX) und β -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid (X)



folgt auch, daß sie nicht identisch sein können.

Um ein reicheres Material zur Konstitutionsfrage zu erhalten, wurde auch das früher nur flüchtig und mit negativem Resultat von Paal und Mitarbeitern studierte *Verhalten der Chlordiphenacyl zu Anilin* untersucht. Sowohl α - wie β -Chlordiphenacyl reagieren heftig beim Kochen in Anilinelösung, geben aber sehr verschiedene Reaktionsprodukte. Das aus α -Chlordiphenacyl, nachstehend bis auf weiteres als „ α -Chlor + Anilin“ bezeichnet, ist weiß mit einem kleinen Stich nach gelb, schmilzt bei 146°, gibt farblose Lösungen und hat die Zusammensetzung $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{NCl}$, ist also chlorhaltig und sauerstofffrei. Das „ β -Chlor + Anilin“, citronengelbe, atlasglänzende Nadeln vom Schmelzpt. 150°, gibt gelbe, äußerst stark blaugrün fluoreszierende Lösungen und hat die Zusammensetzung $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}$, enthält also Sauerstoff aber kein Chlor. Das β -Derivat löst sich leicht in alkoholischer Natronlauge und fällt durch Säuren unverändert aus, alle beide verbinden sich nicht mit Säuren. Das β -Derivat enthält Hydroxyl, denn es gibt mit Alkali und Acetylchlorid ein Monoacetylderivat, aus dem es wiedergewonnen werden kann. Durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure entsteht aus der Substanz oder ihrem Monoacetylderivat

ein weißer Körper $C_{26}H_{21}O_3N$, Schmelzp. 190° . Es ist also eine neue Acetylgruppe (oder mindestens ihre Elemente) eingetreten, die aber nicht an Sauerstoff gebunden sein kann. Aus diesem „Diacetyl-derivate“ kann durch Kochen mit Natriumalkoholat das erste Acetyl leicht entfernt werden. Es entsteht so ein weißer in Alkalien mit gelber Farbe löslicher Körper $C_{24}H_{19}O_2N$, Schmelzp. 180 bis 182° , der ein drittes Acetyl-derivat des „ β -Chlor + Anilin“ darstellt und mit dem ersten Monoacetyl-derivate isomer ist. Es gelang nicht, aus ihm durch intensive Behandlung mit Natriumalkoholat oder mit Säuren Acetyl abzuspalten.

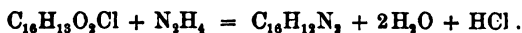
Ebenso eigentümlich verhält sich das „ α -Chlor + Anilin“ zu Essigsäureanhydrid bei Anwesenheit von konz. Schwefelsäure. Es entsteht sehr leicht ein Derivat von der Zusammensetzung eines Acetyl-derivates $C_{24}H_{18}ONCl$, doch läßt sich daraus weder mit Alkalien noch mit Säuren Acetyl abspalten. Durch Reduktion kann man das Chlor entfernen, der entstehende chlor- und sauerstofffreie Körper (Schmelzp. 150 — 151°) gibt auch mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure ein gegen Alkalien und Säuren beständiges „Acetyl-derivat“.

Es lag zunächst nahe anzunehmen, daß in allen vier „abnormen“ Acetyl-derivaten das Acetyl an Stickstoff gebunden sei, daß also die Muttersubstanzen eine Imidgruppe enthielten, doch erwiesen sie sich sämtlich als indifferent gegen salpetrige Säure. Wäre übrigens bei der Bildung der Anilinverbindungen ein Wasserstoffatom des Anilins intakt geblieben, so hätte man erwarten sollen, daß mit Methylanilin analoge Derivate entstünden, doch bildet sich dabei als faßbares Produkt nur Phenacylmethylanilin, eine Reaktion, auf die ich unten zurückkommen werde.

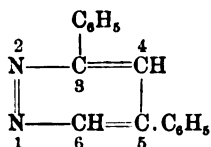
Das „ α -Chlor + Anilin“ und sein Acetyl-derivat absorbierten kein Brom in chloroformischer Lösung und konnten stundenlang in stark alkalischer Lösung mit Permanganat gekocht werden, ohne angegriffen zu werden.

Das β -Derivat hatte offenbar Phenolcharakter und reduzierte demnach leicht Permanganatlösung, seine Acetyl-derivate waren aber gegen Chamäleon in Acetonlösung beständig. Da bei den Bildungsreaktionen Kernkondensationen unter Erzeugung von Naphthalin- oder Chinolin-derivaten nicht ausgeschlossen schienen, so wurden durchgreifende Oxydationen mit stark alkalischem Permanganat ausgeführt. Weder „ α -“ noch „ β -Chlor + Anilin“ ergaben dabei andere Säuren als Oxalsäure und Benzoesäure. Auch bei der Oxydation der Acetyl-derivate konnte keine Spur von Phthalsäure gefunden werden.

Die Aufklärung dieser rätselhaften Verhältnisse ergab sich endlich durch die Einwirkung der Chlordiphenacyle auf Hydrazinhydrat. Das α -Chlordiphenacyl lieferte dabei einen weißen Körper $C_{16}H_{12}N_2$, Schmelzp. 139—140°, der unzersetzt flüchtig war und ein Chloroplatinat lieferte. Nach meiner oben aufgestellten Formel (VI) für die Chlordiphenacyle konnte und sollte diese neue Verbindung 3,5-Diphenylpyridazin (XI) sein:



XI.



Von den vier theoretisch möglichen Diphenylpyridazinen ist bisher nur die 3,6-Form von Paal und Schulze aus Hydrazinhydrat und *trans*-Dibenzoyläthylen¹⁾ oder auch aus dem sogenannten γ -Chlordiphenacyl²⁾ erhalten worden. Betreffs letzterer Darstellungsmethode erinnere ich daran, daß, wie ich früher³⁾ nachgewiesen habe, die „ γ -Halogendiphenacyle“ nichts mit den „ α -“ und „ β -“ Verbindungen zu tun haben und daß diese Darstellungsweise

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3798 (1900).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 171 (1905).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3216 (1909).

also auf die vorliegende Frage keinen Einfluß hat. Das 3,6-Diphenylpyridazin schmilzt bei 222° und ist somit von der neuen Verbindung verschieden.

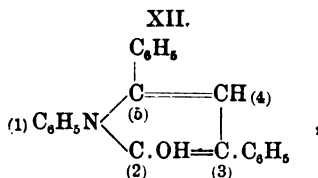
Hr. G. K. Almström hat nunmehr aus α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure das 3,5-Diphenylpyridazin, Schmelzpunkt $139-140^{\circ}$, synthetisiert (vgl. die folgende Arbeit) und aus Desyllessigsäure (β -Phenyl- β -benzoylpropionsäure) das 3,4-Diphenylpyridazin, Schmelzp. $106-107^{\circ}$, indem er die Methode benutzte, die Gabriel und Colman¹⁾ für die Darstellung von 3-Phenylpyridazin aus β -Benzoylpropionsäure angegeben haben.

Das 3,5-Diphenylpyridazin ist nun nach Schmelzpunkt, Mischprobe und Eigenschaften *völlig identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Hydrazinhydrat auf α -Chlordiphenacyl*.

Daraus ist zu schließen, daß auch α -Chlordiphenacyl selbst die Kombination, $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C \cdot C_6H_5$, enthalte, wäre vielleicht voreilig. Sicher ist es jedenfalls, daß es in so zusammengesetzte Verbindungen übergehen kann.

Es erschien nun nicht unwahrscheinlich, daß die Reaktionen mit Anilin einigermaßen ähnlich verlaufen waren. Hr. Almström hat daher auch die Anilinderivate der α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure untersucht, um den Vergleich mit den von mir erhaltenen zu ermöglichen.

Das dabei von ihm erhaltene 1,3,5-Triphenylpyrrolon:

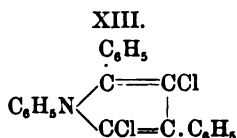


(hier als Oxyderivat geschrieben), (Schmelzp. $197-198^{\circ}$) ist isomer, aber durchaus nicht identisch mit „ β -Chlor + Anilin“. Durch Phosphortrichlorid ging das Pyrrolon in ein 2-Monochlor-1,3,5-triphenylpyrrol über, das isomer

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 454 (1895).

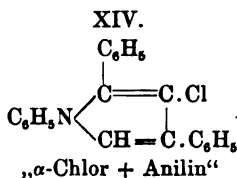
ist mit dem „ α -Chlor + Anilin“. Die Schmelzpunkte lagen in diesem Falle zwar einander sehr nahe (das Pyrrolonderivat schmilzt bei 145–146°), schon eine Mischprobe zeigte aber, daß auch diese Verbindungen nicht identisch sein konnten. Durch Reduktion des Chlortriphenylpyrrols mit Jodwasserstoff entstand 1,3,5-Triphenylpyrrol (Schmelzp. 150–151°), das identisch war mit dem schon erwähnten Reduktionsprodukt der Verbindung „ α -Chlor + Anilin“.

Erhitzte man ferner das Pyrrolon oder das Chlorpyrrol mit Phosphorpentachlorid, so entstand ein Dichlortriphenylpyrrol von der offenbaren Formel

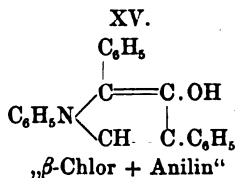


und die gleiche Verbindung entsteht auch aus „ α -Chlor + Anilin“ durch Pentachlorid.

„ α -Chlor + Anilin“ ist also stellungsisomer mit dem 2-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol und als 4-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol (XIV) zu bezeichnen:

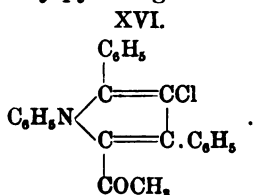


Es war nun äußerst wahrscheinlich, daß „ β -Chlor + Anilin“ mit dem Pyrrolon stellungsisomer sei und, wie zu erwarten, ließ sich das „ β -Chlor + Anilin“ durch Phosphortrichlorid in das „ α -Chlor + Anilin“ überführen. Das β -Chlor + Anilin“ ist also 4-Oxy-1,3,5-triphenylpyrrol:

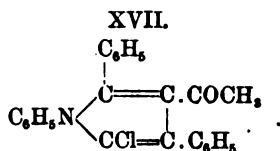


Die große Verschiedenheit in Farbe und Fluorescenz zwischen dem 2-Oxy- und dem 4-Oxyderivat kann auffallend erscheinen. Sie ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß jenes als feste Substanz in der Ketoform auftritt und dann farblos ist. Der Schmelzfluß des Pyrrolons ist indessen grün und wird beim Erkalten grüngelb, gelb und schließlich nahezu farblos. Die Lösung in alkoholischer Natronlauge ist ebenfalls intensiv gelb.

Es bleibt unter den Anilinderivaten der Chlordiphenacyle noch übrig, die mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure entstehenden „abnormen“ Acetylderivate aufzuklären, aus denen das Acetyl nicht entfernt werden kann. Sie können nur Methylketone sein, z. B. die aus 4-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol gebildete Verbindung wäre:



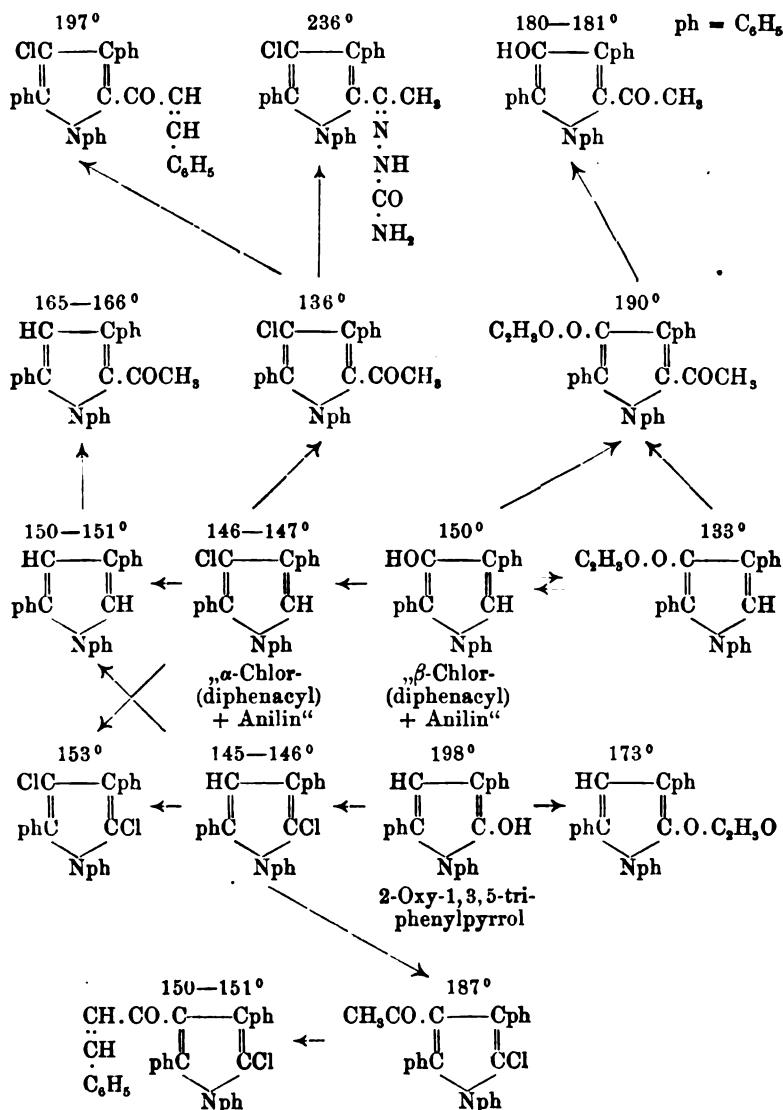
Dementsprechend gibt sie ein Semicarbazon und kondensiert sich mit Benzaldehyd zu einer Cinnamoylverbindung, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ClN} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Ebenso sind auch alle „abnormen“ Acetylverbindungen Methylketone. Auch das synthetisch aufgebaute 2-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol gibt ein solches Keton:



Schon Ciamician hatte aus Pyrrolen durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 250° Methylketone erhalten. Daß man sie auch, und zwar äußerst glatt (vgl. experimentellen Teil) durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhält, scheint mir neu zu sein. Die Reaktion ist, wie aus dem oben angeführten hervorgeht, auch nicht auf die 2-Pyrrol-

derivate beschränkt. Ihre Anwendbarkeit auf andere Pyrrole soll näher untersucht werden.

Folgendes Schema gibt den Zusammenhang aller Anilinderivate.



Auch das Studium der Anilinderivate ergibt also, daß die α - und β -„Halogendiphenacyl“ leicht in Substanzen mit der Kette $C_6H_5.C.C.C.C_6H_5$ übergeführt werden können.

Ehe ich auf die Bildungsreaktionen des Hydrazinderivates und der Anilinderivate eingehe, muß ich das Verhältnis zwischen den α - und β -Formen der Halogendiphenacyl kurz besprechen. Nach Paal und Demeler entsteht aus Bromacetophenon mit alkoholischem Natriumalkoholat ausschließlich das α -Bromdiphenacyl, das man dann durch Kochen in alkoholischer Lösung in die β -Form umwandeln könne. Beide Angaben sind unrichtig; wie ich schon früher nachwies, entstehen immer die α - und β -Verbindungen nebeneinander. Bei den überaus zahlreichen und unter sehr variierenden Bedingungen ausgeführten Darstellungen des Ausgangsmaterials für diese Untersuchungen ist es nie gelungen, ein von der β -Verbindung freies Produkt zu erhalten. Auch kann man sowohl das α -Chlor- als das α -Bromdiphenacyl stundenlang mit *reinem* Alkohol kochen ohne Schmelzpunktsänderung. Versetzt man aber die alkoholische Lösung des α -Halogendiphenacyls mit etwas Chlornatrium und einigen Tropfen Natronlauge, *so wandelt es sich schon bei Zimmertemperatur binnen 24—48 Stunden beinahe quantitativ in die β -Verbindung um*. Die relative Ausbeute an α - und β -Verbindung hängt also davon ab, wie lange das Reaktionsprodukt mit dem noch alkalischen Reaktionsgemisch in Berührung bleibt. Da bei dem allmählichen Zusatz von Äthylatlösung stets schon entstandene α -Verbindung mit dem Alkali in Berührung kommt, so muß stets daneben β -Verbindung auftreten. Auch die entgegengesetzte Umlagerung ist möglich, allerdings nicht direkt, sondern über das Halogenwasserstoffadditionsprodukt.¹⁾ Beide Verbindungen sind offenbar stereoisomer, wie schon andere Forscher angenommen

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3266 (1909).

haben. Die α -Verbindung stellt die *metastabile* Form, die β -Verbindung die *stabile* dar.

Überblickt man nun die Reaktionsprodukte der α - und β -Halogendiphenacyle, so fällt es ins Auge, daß sie verschiedene Kohlenstoffketten enthalten. Sie können in drei Klassen eingereiht werden.

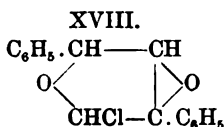
1. *Acetophenon oder dessen Substitutionsprodukte.* Bei Behandlung der β -Verbindung mit Halogenwasserstoff in Eisessiglösung tritt stets der charakteristische Geruch von ω -Halogenacetophenonen auf. Durch Kochen von β -Bromdiphenacyl in Eisessig mit geschmolzenem Natriumacetat erhielt Lloyd Evans angeblich 68 Proz. reines *Benzoylcarbinolacetat*. Beim Erhitzen der Chlordiphenacyle mit Methylanilin wird, wie schon oben erwähnt, *Phenacylmethylanilin* gebildet. Schließlich habe ich (a. a. O.) bei der Reduktion von „Bromdiphenacyl + Chlorwasserstoff“ mit Jodwasserstoffsäure *Acetophenon* erhalten.

2. *Die Atomkombination $C_6H_5.C.C.C.C.C_6H_5$ enthaltende Körper.* Fritz, Paal mit Mitarbeitern und Lloyd Evans erhielten bei der Reduktion von β -Bromdiphenacyl mit Zink, Magnesium oder Natriumamalgam in alkoholischer Lösung neben *Acetophenon* „*Diphenacyl*“, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, bzw. *Diphenyltetramethylenglykol* und die letztere Verbindung bekam ich (a. a. O.) bei der Reduktion von Chlorwasserstoff-Bromdiphenacyl mit Natriumamalgam.

3. *Die Kombination $C_6H_5.C.C.C.C_6H_5$ enthaltende Verbindungen* entstehen, wie oben nachgewiesen, wenn α -Chlordiphenacyl mit Hydrazinhydrat und mit Anilin oder β -Chlordiphenacyl mit Anilin erhitzt wird.

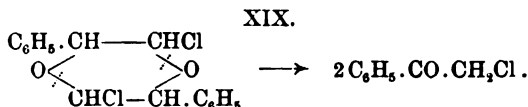
Diesen Verhältnissen können die von Paal und Schulze einerseits oder von Lloyd Evans andererseits vorgeschlagenen oder damit gleichartigen Formeln nicht Rechnung tragen, abgesehen von sonstigen gegen sie zu erhebenden Einwänden. Sie sind nur zu erklären durch die Annahme, daß die α - und β -Chlordiphenacyle einen Ring enthalten, worin eine Kohlenstoffbindung verhältnismäßig

leicht gelöst, wiederhergestellt und sogar in eine andere umgewandelt werden kann. Eine Möglichkeit dazu liefert in der Tat die von mir aus dem Verhalten der Halogenwasserstoffadditionsprodukte oben hergeleitete Formel:

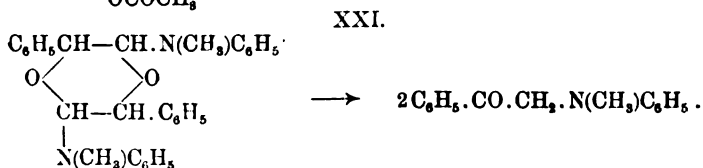
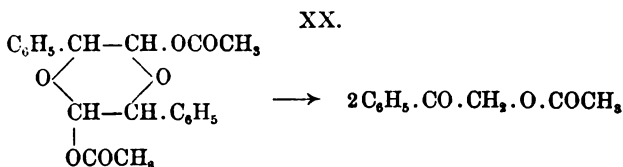


Sie kann, wie ich zeigen werde, alle Reaktionen befriedigend erklären.

Chlorwasserstoff in Eisessig addiert sich an den Dreiring, größtenteils unter Sprengung einer Sauerstoffbindung (siehe oben VIII), ein kleiner Teil kann sich aber auf Kosten der zentralen Kohlenstoffbindung anlagern. Die dabei entstandene Verbindung zerfällt dann in zwei Mol. *Halogenacetophenon*:

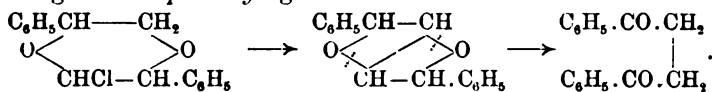


In ähnlicher Weise erklärt sich auch die Bildung des *Benzoylcarbinolacetats* und des *Phenacylmethylanilins*

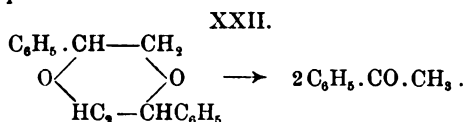


Bei der Reduktion der Halogendiphenacyle unter Bildung von Diphenacyl ist eine Reaktion in 3 Stadien anzunehmen. Zuerst wird Wasserstoff an der zentralen Kohlenstoffbindung aufgenommen, dann tritt unter dem

Einfluß der basischen Reduktionsmittel das Halogen mit einem Wasserstoff unter Entstehen einer 2,5-Bindung aus, und schließlich werden die Sauerstoffbindungen zur Bildung von *Diphenacyl* gelöst:



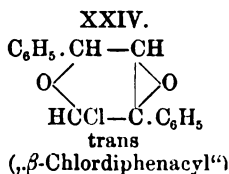
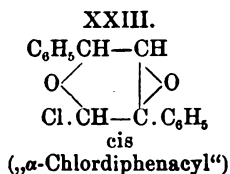
Wenn ein Halogenwasserstoffadditionsprodukt mit Natriumamalgam reduziert wird, so verläuft die Reaktion ganz ebenso, nur entstehen zunächst Halogendiphenacyl. Es ist übrigens zu erwarten, daß das erste noch halogenhaltige Zwischenprodukt teilweise sein Halogen gegen Wasserstoff austauscht, womit die gleichzeitige Bildung von *Acetophenon* sich erklärt:



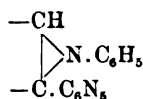
Bei Anwendung von sauren Reduktionsmitteln (Jodwasserstoffsäure, Zink und Essigsäure) konnte in der Tat in Übereinstimmung hiermit nur *Acetophenon* neben harzigen Produkten beobachtet werden.

Anilin und Hydrazinhydrat geben ganz andere Produkte als Methylanilin, offenbar weil sie primäre Basen sind, dieses hingegen eine sekundäre Base.

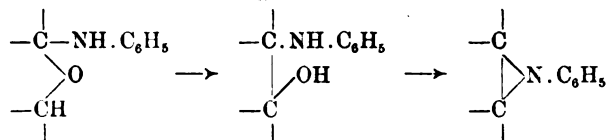
α -Chlordiphenacyl liefert 4-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol, die β -Verbindung dagegen 4-Oxy-1,3,5-triphenylpyrrol. Die Ursache des verschiedenen Reaktionsverlaufes kann nur in der verschiedenen Konfiguration der stereoisomeren Verbindungen zu suchen sein, entsprechend den folgenden Formeln, deren erste als *cis*-Form (bezüglich der Phenyl- und Chlorgruppen), die zweite als *trans*-Form zu bezeichnen ist:



Die Einwirkung von Anilin führt zuerst zu einer Gruppierung



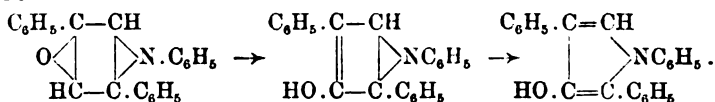
entweder durch direkten Austausch von Sauerstoff gegen $\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ oder ähnlich wie bei den schon behandelten Reaktionen nach vorhergehender Addition von Anilin:



Es bilden sich also die Zwischenprodukte:

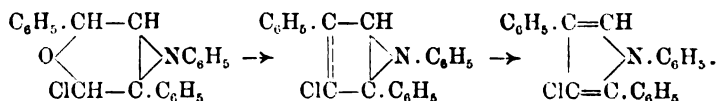


In der *trans*-Form, und nur in dieser, nehmen das Chloratom und ein Wasserstoffatom eine solche gegenseitige Stellung ein, daß sie zusammen als Chlorwasserstoff austreten können. Die dabei entstehende, hypothetische Verbindung ist indessen instabil und lagert sich in ein Oxyderivat um, das weiter in *4-Oxy-1,3,5-triphenylpyrrol* übergeht.



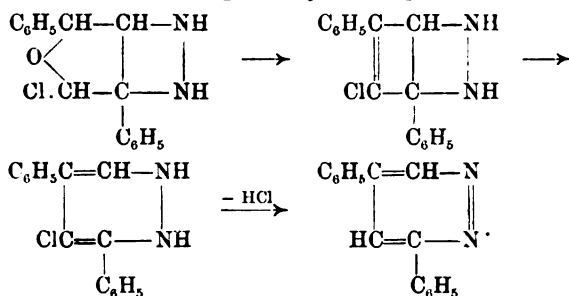
Da das Oxypyrrrol aus dem „ β -Chlordiphenacyl“ herkommt, muß dieses also die *trans*-Konfiguration besitzen.

Die *cis*-Form aber, die also dem α -Chlordiphenacyl übrig bleibt, kann nicht ohne weiteres Chlorwasserstoff verlieren. Unter dem Einfluß von siedendem Anilin tritt hier statt dessen Wasser aus, indem *4-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol* entsteht:



Die Anilinderivate haben sich also zur Bestimmung von den Konfigurationen der stereoisomeren „Halogendiphenacyl“ geeignet erwiesen. Das α -Chlordiphenacyl stellt die *cis*-Form, das β -Chlordiphenacyl die *trans*-Form dar.

Schließlich kann auch die Bildung des 3,5-Diphenylpyridazins aus α -Chlordiphenacyl analog formuliert werden:



Die nun durchgeführte Formulierungsweise kann wohl in gewissen Fällen auch andere Reaktionsprodukte voraussehen lassen. Dabei ist aber zu bemerken, daß keine der besprochenen Reaktionen glatt verläuft. Die zu erwartenden Nebenprodukte können deshalb sehr wohl entstanden sein, ohne daß sie isoliert werden konnten.

Die von mir oben aufgestellte Formel (XVIII) trägt in der Tat allen den bekannten Reaktionen der α - und β -Halogendiphenacyl Rechnung; es dürfte keine andere zu finden sein, die dasselbe tut.

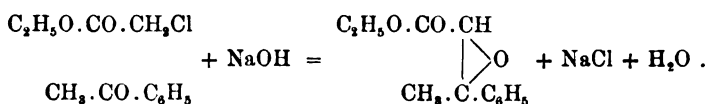
Das „ α -Chlordiphenacyl“ ist als *cis*-2-Chlor-3,4-oxido-3,5-diphenyltetrahydrofuran (XXIII), das „ β -Chlordiphenacyl“ als die entsprechende *trans*-Form (XXIV) zu bezeichnen.

Ich komme nun nochmals auf die Bildungsweise der „Halogendiphenacyl“ zurück. Da diese Körper nunmehr eine Oxidogruppe enthalten, so ist es a priori nicht unwahrscheinlich, daß ihre Bildung nahe mit einer Reaktion zusammenhängt, die vor einigen Jahren von Darzens¹⁾ und Claisen²⁾ studiert wurde, nämlich mit der Bildung

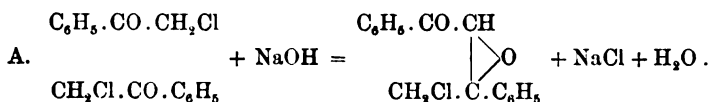
¹⁾ Compt. rend. 139, 1214 (1904); 141, 166 (1905).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 693 (1905).

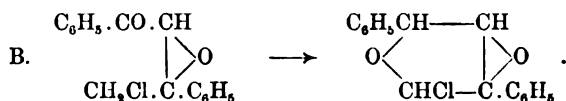
von Glycidsäureestern aus α -Halogenfettsäureestern und Ketonen, z. B.:



Bei der Bildung der Halogendiphenacyle konnte die Reaktion ähnlich verlaufen, indem von 2 Mol. Halogenacetophenon das eine die Rolle des Chlorfettsäureesters das andere die des Ketons spielt:



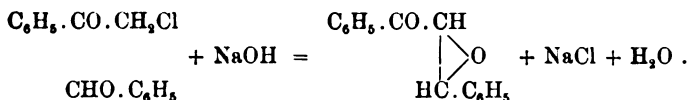
Das so entstehende Produkt kann indessen wegen der schon längst bekannten geringen Tendenz zur Bildung von Vierringen nicht nochmals Chlorwasserstoff verlieren unter Bildung einer neuen Oxidgruppe; statt dessen ist unter einfacher Verschiebung von Wasserstoff die Entstehung eines Furanderivates zu erwarten:



Die primäre und eigentliche Ursache der so leicht verlaufenden und doch in der Literatur vereinzelt dastehenden Reaktion wäre demnach gerade in der Neigung zur Bildung einer Oxidgruppe zu suchen. Es ist auch besonders zu bemerken, daß Darzens auch Natriumäthylat als Kondensationsmittel angewandt hat und daß beide analoge Reaktionen unter ähnlichen Versuchsbedingungen durchgeführt werden können.

Die Richtigkeit dieser Interpretation kann in der Tat experimentell geprüft werden. Nach Darzens kondensieren sich die Chlorfettsäureester leichter mit Aldehyden als mit Ketonen. Ist meine Hypothese zutreffend, so soll sich, wenn man bei der Darstellung der Halogendiphen-

acyle dem ω -Halogenacetophenon 1 Mol. eines Aldehyds, z. B. Benzaldehyd, zusetzt, die Reaktion wenigstens zum Teil nach folgender Gleichung abspielen:



Sowohl mit *Chlor*- als mit *Brom*-acetophenon wurde in der Tat in vorzüglicher Ausbeute ein halogenfreier Körper erhalten (Schmelzp. 89—90°), der sich durch Zusammensetzung, Eigenschaften und chemisches Verhalten als das erwartete *Benzoylphenyloxidoäthan* erwies. In dem Reaktionsprodukt konnte gar kein „Chlor-(Brom)-diphenacyle“ aufgefunden werden.

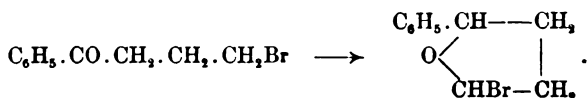
Damit ist meine Deutung des Reaktionsverlaufs bestätigt, und bewiesen, daß bei der Bildung der Halogendiphenacyle der Oxidobildung keine andere Reaktion vorangeht, denn sonst hätte die Entstehung von Chlor-(Brom)-diphenacyle nicht ausbleiben können.

Damit ist auch bewiesen, daß die Chlorfettsäureester in der Darzens-Claisenschen Reaktion durch ω -Halogenketone ersetzbar sind, so daß man auf diese Weise eine neue Reihe Oxidverbindungen synthetisieren kann. Über das Benzoylphenyloxidoäthan selbst wie auch über analoge Verbindungen werde ich später näher berichten.

Auch die Gleichung B (S. 104) ist der experimentellen Prüfung zugänglich, indem man feststellt, ob irgend eine andere Verbindung, die Halogen in γ -Stellung zu Carbonyl enthält, einer ähnlichen Umlagerung in ein Furanderivat fähig ist. Schon im Jahre 1885 beschrieb W. H. Perkin jun.¹⁾ einen Körper, den er als ein ω -Brompropylphenylketon auffaßte. Da es in seiner Konstitution dem von mir angenommenen Zwischenprodukt nahe steht, versuchte ich festzustellen, ob ein Keton oder vielleicht

¹⁾ Journ. chem. Soc. 47, 842 (1885).

ein Furanderivat vorliegt oder ob die Substanz in ein Furanderivat übergeführt werden kann:



Perkin selbst hat wegen Mangels an Material keine Derivate dargestellt, und erwähnt nur, daß das Brom durch Silbernitrat leicht herausgenommen wird.¹⁾

Ich habe die Perkinsche Verbindung nun längere Zeit mit den Chlorhydraten von Hydroxylamin, Semicarbazid und Hydrazin behandelt, doch war in den Einwirkungsprodukten kein Stickstoff nachzuweisen.

Daraus ist zu schließen, daß die von Perkin beschriebene Verbindung *nicht* ω -Brompropylphenylketon ist, sondern α -Brom- α' -phenyltetrahydrofuran und damit ist meine Interpretation auch in diesem Punkte bestätigt.

Schließlich bemerke ich, daß, wie in dem experimentellen Teil näher beschrieben, Ketone von dem Typus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{R}$ (R = ein Kohlenwasserstoffrest) beim Behandeln mit Natriumäthylat zwar das Bromatom leicht verlieren, daß aber keine den „Halogendiphenacylen“ entsprechenden Verbindungen entstehen, sondern einfache Hydroxylderivate.

Experimenteller Teil.

(Von O. Widman und G. Karl Almström.)

Cis- und trans-2-Halogen-3,4-oxido-3,5-diphenyltetrahydrofuran („ α - und β -Halogendiphenacyl“). *Umwandlung der cis-Form in die trans-Form.*

25 g ω -Chloracetophenon wurden in so viel Alkohol gelöst, daß die Substanz bei Abkühlung der Lösung mit Kältemischung teilweise auskristallisierte. Bei -10°

¹⁾ Das Benzoyltrimethylen, woraus das „ ω -Brompropylphenylketon“ bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure entsteht, liefert ein Oxim, doch beweist das natürlich nichts für die Konstitution des letzteren.

tropfte man binnen $1\frac{3}{4}$ Stunden 2,85 g (ber. für $\frac{1}{2}$ At. 1,869) in Alkohol gelöstes Natrium ein. Das nach etwa 16 Stunden mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt wog, scharf ausgepreßt, 19 g und schmolz bei 145—146°. Aus der Mutterlauge konnte keine feste Substanz von niedrigerem Schmelzpunkt erhalten werden.

Nach Staedel und Rügheimer¹⁾, den Entdeckern der „Chlordiphenacyl“, schmilzt die α -Verbindung bei 117° und die β -Verbindung bei 154—155°. Paal und Schulze²⁾ haben dem nicht widersprochen. Unsere Präparate von „ β -Chlordiphenacyl“ schmolzen immer um 7° niedriger, und die α -Verbindung zeigte einen etwas variierenden Schmelzpunkt. Wir haben daher beide Substanzen systematisch umkrystallisiert. Das β -Chlorid, welches im Gegensatz zur α -Form in kaltem Benzol sehr schwer löslich und deshalb leicht zu reinigen ist, schmolz schon vom Anfange an langsam aber vollständig bei 147 bis 148° und behielt diesen Schmelzpunkt auch nach sechs Krystallisationen aus Benzol. Auch die Mutterlaugen ergaben durch völliges Eindunsten Rückstände vom gleichem Schmelzpunkt. *Das trans-Chloroxidodiphenyltetrahydrofuran (β -Chlordiphenacyl) schmilzt also nicht bei 154—155° sondern bei 147—148°.* Das rohe α -Chlorid, von der β -Verbindung durch Lösen in kaltem Benzol annähernd befreit, schmolz bei 110—111°. Bei 10 Krystallisationen aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt langsam bis auf 117—119°, während die Mutterlaugenrückstände unscharf bei etwa 110—135° schmolzen. Von da an fielen die Schmelzpunkte der auskrystallisierten Substanz und der aus ihren Mutterlaugen zusammen und änderten sich nicht bei 3 neuen Krystallisationen aus Benzol. Ob die verunreinigende Substanz in den 10 ersten Mutterlaugen nur aus β -Verbindung oder vielleicht auch einem neuen Isomeren bestand, konnten wir nicht entscheiden. *Die reine α -(cis-)Verbindung schmilzt also bei 117—119°.*

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1758 (1876).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 2395 (1903).

Das bei obigem Versuch erhaltene Produkt bestand also aus so gut wie reiner *trans*-(β -)Verbindung.

25 g *Bromacetophenon* wurden ganz ebenso mit 2,38 g (ber. 1,45 g) in Alkohol gelösten Natrium behandelt. Das Produkt, dessen Gewicht nahezu dem berechneten entsprach, zeigte ohne weitere Reinigung den Schmelzp. 159° statt 161°, der dem reinen *trans*-(β -) Derivat zukommt.

Als wir aber statt eines Überschusses an Natrium genau die berechnete Menge anwendeten, so fielen die Ergebnisse ganz anders aus.

10 g *ω -Chloracetophenon* wurden bei - 15—20° mit 0,75 g Natrium behandelt; das Reaktionsgemisch blieb 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das Produkt fing in diesem Falle schon bei 115° zu schmelzen an; daraus konnten nach einer Reihe von Krystallisationen 1,6 g reines *trans*-Derivat und 3,7 g bei 108—110° schmelzendes *cis*-(α -)Derivat isoliert werden.

25 g *Chloracetophenon* wurden mit 2,8 g Natrium bei gewöhnlicher Temperatur kondensiert. Die Mischung blieb nur 1 Stunde stehen und ergab 9 g *trans*- und 10 g *cis*-Substanz.

25 g *Bromacetophenon* wurden binnen 30 Minuten in der Kältemischung mit 1,45 g Natrium (ber. Menge) versetzt und sogleich mit Wasser gefällt. Beim Extrahieren mit kaltem Benzol blieben 5 g bei 160° schmelzendes *trans*-Bromid zurück und aus den Lösungen wurden 8 g der bei 124—126° schmelzenden *cis*-Verbindung gewonnen.

In einem Versuche wurde Aceton als Lösungsmittel angewendet. Eine in Kältemischung abgekühlte Acetonlösung von 5 g *Chloracetophenon* wurde mit genau $\frac{1}{2}$ Mol. Natriumalkoholats versetzt. Wie in den vorigen Fällen rief jeder Tropfen Äthylat eine bald verschwindende Gelbfärbung hervor. Nach 1 stündigem Stehen in der Kältemischung wurde Wasser zugesetzt. Durch Umkrystallisieren wurden 0,8 g der *trans*- und 2,9 g der *cis*-Substanz (Schmelzp. 112°) erhalten. Gesamtausbeute 66 Proz. der Theorie.

Reines *cis*-(α)-Chlorid wurde 3 Stunden, reines *cis*-(α)-Bromid sogar 7 Stunden in alkoholischer Lösung gekocht. Beim Erkalten krystallisierten die ursprünglichen Verbindungen in den beiden Fällen ganz unverändert mit richtigen Schmelzpunkt heraus.¹⁾

Eine alkoholische Lösung der *cis*-Chlorverbindung wurde mit etwas Chlornatrium und einigen Tropfen Natronlauge versetzt. Nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur hatte sich die *cis*-Verbindung quantitativ in die *trans*-Verbindung (α -Chlordiphenacyl in β -Chlordiphenacyl) umgelagert.

3 g reines *cis*-Chlorid wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 0,3 g Chlornatrium und 1 ccm 20prozentiger Natronlauge versetzt. Nach 48 stündigem Stehen wurde die rote Lösung mit Wasser gefällt. Das getrocknete Präparat schmolz bei 143—147° und wog 2,5 g entspr. 83 Proz. Nach Krystallisation aus Benzol wurden 2 g reiner *trans*-Verbindung vom Schmelzp. 147° erhalten.

Eine alkoholische Lösung von 2 g *cis*-(α)-Bromid und 0,01 g Natrium ergab nach viertägigem Stehen 1,6 g aus Benzol krystallisiertes, bei 161° schmelzendes *trans*-(β)-Bromid. Die Lösung roch nach Bromacetophenon.

Die *cis*-Chlorverbindung wurde 15 Minuten in alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat gekocht. Dabei ging sie in ein braunes, unkrystallisierbares Harz über, das chlorfrei war. Ebenso verhält sich auch die *trans*-Verbindung, was übrigens zu erwarten war, da sie ja durch Alkali aus der *cis*-Verbindung entsteht.

Von kochendem Chinolin wird die *trans*-Verbindung ebenfalls schon nach 2 Minuten verharzt.

Die Halogenwasserstoffadditionsprodukte der trans-Halogenoxydiphenyltetrahydrofurane (VIII).

2,3-Dichlor-4-oxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran („ β -Chlordiphenacyl + Chlorwasserstoff“). Um diese Verbindung dar-

¹⁾ Vgl. Paal u. Demeler, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2093 (1896)..

zustellen, soll man nach Paal und Schulze zu einer auf Zimmertemperatur abgekühlten Eisessiglösung des *trans*-(β)-Chlorids die fünffache Menge mit Chlorwasserstoff gesättigten Eisessig zusetzen, nach 10 Minuten in Wasser gießen und mit Essigester extrahieren. Wir fanden indessen, auch wenn mit dem Zusatze von Wasser noch länger gewartet wurde, im Reaktionsprodukt noch viel unangegriffenes Chlorid. Ein besonderer Versuch zeigte uns aber, daß das reine Chlorwasserstoffadditionsprodukt ohne jegliche Zersetzung mindestens eine halbe Stunde mit Chlorwasserstoff-Eisessig am Rückflußkühler gekocht werden kann, so daß wir die folgende Darstellungsweise einschlugen.

Man löst das *trans*-Chlorid in warmem Eisessig, setzt die fünffache Menge mit Chlorwasserstoff gesättigten Eisessigs zu und erwärmt noch etwa eine Viertelstunde. Beim Stehen über Nacht krystallisiert ein ganz reines Produkt (Ausbeute etwa 80 Proz.) aus. Schmelzp. 164° unter Gasentwicklung. Die Mutterlange riecht nach Chloracetophenon.

Das *cis*-(α)-Chlorid ergab bei ähnlicher Behandlung, wie auch Paal und Schulze angeben, neben unveränderter Substanz ein harziges Produkt, das nach Chloracetophenon roch und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Einwirkung von Natriumäthylat auf die Chlorwasserstoffverbindung des trans-(β)-Chlorids. 2 g wurden mit 50 ccm Alkohol übergegossen, in Kältemischung abgekühlt und mit einer alkoholischen Lösung von 0,149 g (1 Atom) Natrium tropfenweise unter Umschütteln versetzt. Allmählich trat Gelbfärbung ein. Nach beendeter Operation blieb der Kolben noch eine Stunde bei -20° stehen. Da eine herausgenommene Probe ergab, daß noch unveränderte Substanz zugegen war, wurde die Reaktionsmasse zum Kochen erwärmt, wobei die gelbe Farbe verschwand. Nach Zusatz von Wasser und Krystallisation aus Alkohol wurde eine bei $110-130^{\circ}$ schmelzende Sub-

stanz (1,3 g) erhalten, die beim Digerieren mit kaltem Benzol 0,15 g bei 146° schmelzendes *trans*-(β)-Chlorid ungelöst ließ. Das Gelöste ergab bei der Krystallisation aus Alkohol wollige, dem *cis*-(α)-Chlorid ähnliche Nadeln (0,75 g), die unscharf bei 109—112° schmolzen. Die Anwesenheit von *cis*-(α)-Chlorid konnte durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat bestätigt werden, wobei Diphenylpyridazin (Schmelzp. 139—140°) entstand.

2-Chlor-3-brom-4-oxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran
(„ β -Chlordiphenacyl + Bromwasserstoff“).

5 g *trans*-(β)-Chlorid wurden in warmem Eisessig gelöst und zu der auf etwa 30° abgekühlten Flüssigkeit etwa die fünffache Menge 12prozentigen Bromwasserstoff-Eisessigs gegeben. Dabei erwärmte sich die Lösung und bald fingen nadelförmige Krystalle an sich abzuscheiden. Nach halbstündigem Stehen wurde Wasser zugesetzt und der entstandene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Die Eigenschaften stimmten mit den von Paal und Schulze angegebenen. Schmelzp. 155° unter Gasentwicklung. Ausbeute 3,5 g.

Bromwasserstoff addiert sich leichter an das Chlorid als Chlorwasserstoff. Kochen der Lösung ist in diesem Falle nicht nur unnötig, sondern sogar schädlich. Ein Versuch, der ganz so ausgeführt wurde wie oben bei dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt beschrieben, ergab aus 5 g Chlorid nur 2 g von einem zwar richtig schmelzenden, aber gelbgefärbten Produkt.

Mit 2 Mol. *Natriumäthylat* in der gewöhnlichen Weise behandelt, wurde aus dem Reaktionsprodukt durch Umkrystallisieren reines, bei 147—148° schmelzendes *trans*-(β)-Chlorid erhalten. Die wäßrige Mutterlauge zeigte starke Reaktion auf Brom.

Beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung gab das Additionsprodukt nur Bromsilber ohne Gehalt an Chlorsilber.

Acidyllderivate der 2,3-Dihalogen-4-oxy-3,5-diphenyltetrahydrofurane (IX und X). („Säurehalogenidadditionsprodukte der α - und β -Halogendiphenacyl.“)

Paal und Mitarbeiter¹⁾ haben eine vollständige Reihe der Additionsprodukte von Acetyl-chlorid und -bromid an „ α -“ sowie „ β -Chlor- und Bromdiphenacyl“ durch Erhitzen der Komponenten im zugeschmolzenen Rohr dargestellt. Sie fanden die α - und β -Verbindungen unter sich verschieden. Einen genetischen Zusammenhang zwischen den Säurechlorid- und den Halogenwasserstoffadditionsprodukten haben sie nicht beobachtet.

Wir haben die Paalschen Verbindungen: α -Chlordiphenacyl + Acetylchlorid, β -Chlordiphenacyl + Acetylchlorid und β -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid nach seiner Methode dargestellt und können die angegebenen Eigenschaften bestätigen. Den Schmelzpunkt der erstgenannten Verbindung fanden wir nur um 4° niedriger (102° statt 106°). Wir bemerken noch, daß die Reaktionsprodukte aus den β -Verbindungen stark mit Chlorwasserstoffadditionsprodukten verunreinigt sind, wenn das Acetylchlorid nicht ganz frei von Chlorwasserstoff war, oder wenn Feuchtigkeit nicht gänzlich ausgeschlossen wird. So gute Ausbeuten, wie die Entdecker angeben, haben wir übrigens nie bekommen. Weit besser ist die oben (S. 88) kurz angedeutete und nachstehend beschriebene Darstellungsmethode.

trans-2,3-Dichlor-4-acetoxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran („ β -Chlordiphenacyl + Acetylchlorid“). Die Chlorwasserstoffverbindung des *trans*-Chlorids läßt auch nach wiederholtem Kochen mit Essigsäureanhydrid unveränderte Substanz auskrystallisieren. Versetzt man aber die Lösung mit zwei Tropfen konz. Schwefelsäure und erwärmt sie einmal zum beginnenden Kochen, so scheidet die schwachgelbe Lösung beim Abkühlen nichts mehr

¹⁾ Paal und Stern, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1609 (1901).
Paal und Schulze, ebenda **36**, 2388 (1903).

aus. Durch Wasser fällt das entstehende Acetat als ein leicht erstarrendes, farbloses Öl aus. Die Substanz löst sich leicht in warmem Alkohol und krystallisiert daraus in schönen, wasserklaren, langgestreckten, sechsseitigen, bei 97—98° schmelzenden Krystallen. Sie ist mit dem oben schon erwähnten „ β -Chlordiphenacyl + Acetylchlorid“ (Schmelzp. 98°) identisch. Ausbeute 2,1 g aus 3 g Ausgangsmaterial.

trans-2-Brom-3-chlor-4-acetoxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran („ β -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid“) wurde in ganz derselben Weise aus dem *trans-2-Brom-3-chloroxydiphenyltetrahydrofuran* (β -Bromdiphenacyl + Chlorwasserstoff) erhalten, krystallisierte in klaren, großen, vierseitigen Prismen, die bei 89—90° schmolzen, und stimmte vollkommen mit dem nach Paal dargestellten direkten Acetylchloridanlagerungsprodukt überein.

trans-2-Chlor-3-brom-4-acetoxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran (β -Chlordiphenacyl + Acetylbromid) erhielten wir durch Versetzen einer Essigsäureanhydridlösung von *trans-2-Chlor-3-bromoxydiphenyltetrahydrofuran* mit zwei Tropfen konz. Schwefelsäure. Das entstandene Produkt schmolz wie die vorige Verbindung bei 89—90° und zeigte auch dasselbe Aussehen — ein Verhältnis, das auch Paal und Schulze bei ihren β -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid und β -Chlordiphenacyl + Acetylbromid wahrgenommen haben. Daher nahmen sie an, daß die Verbindungen identisch seien. Daß dem so nicht ist, wird unten nachgewiesen.

0,2004 g gaben nach Dennstedt 0,4007 CO₂, 0,0752 H₂O und 0,1370 AgCl + AgBr.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₆ O ₃ ClBr	Gef.
C	54,61	54,53
H	4,08	4,20
Cl + Br	29,18	29,38

trans-2-Brom-3-chlor-4-propionyloxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran. Eine heiße Lösung von 1 g 2-Brom-3-chloroxydiphenyltetrahydrofuran („ β -Bromdiphenacyl + Chlor-

wasserstoff“) in Propionsäureanhydrid wurde mit drei Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und nach dem Erkalten nochmals zum Kochen erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt wurden 0,84 g aus Methylalkohol krystallisierter Substanz erhalten. Die Propionylverbindung ist in warmem Methylalkohol äußerst leicht löslich und krystallisiert in großen, wohl ausgebildeten, bei 106° schmelzenden Krystallen, die der entsprechenden Acetylverbindung äußerlich gleichen.

0,1996 g gaben 0,4073 CO₂ und 0,9796 H₂O.

	Ber. für C ₁₉ H ₁₈ O ₃ ClBr	Gef.
C	55,67	55,65
H	4,43	4,46

trans-2-Chlor-3-brom-4-propionyloxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran wurde in ähnlicher Weise aus dem entsprechenden Oxyderivat („β-Chlordiphenacyl + Bromwasserstoff“) erhalten. Die Verbindung krystallisiert aus Methylalkohol in dünnen, blättrigen, schön atslglänzenden, zu Ballen vereinigten Krystallen, die schon bei 69° schmelzen, und ist also der vorigen, isomeren Verbindung sehr ungleich.

0,2302 g gaben 0,1841 AgCl + AgBr, wovon 0,0641 Cl + Br.

	Ber. für C ₁₉ H ₁₈ O ₃ ClBr	Gef.
Cl + Br	28,18	27,85
Cl	8,66	8,58
Br	19,52	19,26

trans-2-Brom-3-chlor-4-valeryloxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran.

Das entsprechende Oxyderivat wurde in warmem Valeriansäureanhydrid gelöst und mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Dabei färbte sich die Lösung schön grün. Nach Eingießen in sehr verdünnte Soda-lauge verschwand die grüne Farbe und das abgeschiedene Öl erstarrte allmählich. Die in warmem Methylalkohol äußerst leicht lösliche Verbindung krystallisiert in zu Ballen vereinigten Nadeln und schmilzt bei 104–105°.

Die Ausbeute ist gut. Aus 1 g Ausgangsmaterial 0,85 g reines Präparat.¹⁾

0,2176 g gaben 0,4594 CO₂ und 0,1017 H₂O.

	Ber. für C ₂₁ H ₂₂ O ₃ ClBr	Gef.
C	57,59	57,58
H	5,07	5,23

trans-2-Chlor-3-brom-4-valeryloxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran.

In derselben Weise aus dem *trans*-2-Chlor-3-bromoxyderivat erhalten, schmilzt langsam bei 93°. Eine warme methylalkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten unter Abscheidung haarfeiner Nadeln.

0,2165 g gaben nach Dennstedt 0,4575 CO₂, 0,1055 H₂O und 0,1610 AgCl + AgBr.

0,2254 g gaben 0,4742 CO₂ und 0,1067 H₂O.

	Ber. für C ₂₁ H ₂₂ O ₃ ClBr	Gef.
C	57,59	57,62 57,38
H	5,07	5,45 5,30
Cl + Br	26,37	25,91 —

Einwirkung von Natriumäthylat auf die Acidylverbindungen der 2,3-Dihalogen-4-oxydiphenyltetrahydrofurane (IX und X).

Wie wir fanden, sind die Acidylderivate ganz entgegen den Angaben von Paal und Schulze gegen Alkalien äußerst empfindlich, indem sie zu den entsprechenden Oxyverbindungen verseift werden, die durch einen Überschuß von Alkali ihrerseits in die entsprechenden Halogenoxidoverbindungen übergeführt werden können.

1 g *2,3-Dichlor-4-acetoxydiphenyltetrahydrofuran* wurde in Alkohol gelöst bei -10° bis -20° im Laufe einer halben Stunde mit genau 1 Mol. Natriumäthylat tropfenweise versetzt. Aus der gelbgefärbten Lösung schied sich direkt 0,2 g eines bei 162° unter Gasentwicklung schmelzenden, in langen, glänzenden Nadeln krystallisierenden Körpers ab und aus der Mutterlauge wurde

¹⁾ Vgl. Paal u. H. Stern, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1612 (1901).

noch mehr davon erhalten. Wie die Analyse bestätigt, war der Körper 2,3-Dichloroxydiphenyltetrahydrofuran („ β -Chlordiphenacyl + Chlorwasserstoff“).

0,2017 g gaben 0,1867 AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{14}O_2Cl_2$	Gef.
Cl 22,95	22,89

In einem anderen, im übrigen gleichartigen Versuch wurden 2 Mol. Natriumäthylatlösung zugesetzt. Hier erhielten wir, wie zu erwarten, die *trans*-Chloroxido-
verbindung (β -Chlordiphenacyl) (Schmelzp. 148°) neben einem Gemenge der Isomeren.

Aus den *cis*-(α)-Formen der Dihalogenacetoxyverbindungen hätte man nun durch Verseifung zu den noch unbekannten *cis*-Dihalogenoxyverbindungen (α -Halogendiphenacyl + Halogenwasserstoff) gelangen sollen, die, wenigstens in krystallisierter Form, nicht aus den *cis*-Halogenoxidoverbindungen durch Anlagerung von Halogenwasserstoff zu bekommen sind. Als wir aber das *cis*-2,3-Dichlor-4-acetoxydiphenyltetrahydrofuran mit genau 1 Mol. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung unter starker Abkühlung behandelten, erhielten wir nur einen weißen, harzigen Körper, der ebensowenig wie das Chlorwasserstoffadditionsprodukt der *cis*-Oxidoverbindung zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Ein besonderes Interesse bot ein Vergleich zwischen dem 2-Brom-3-chlor-4-acetoxydiphenyltetrahydrofuran („ β -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid“) und dem 2-Chlor-3-bromderivat („ β -Chlordiphenacyl + Acetylbromid“) in ihrem Verhalten gegen Natriumäthylat, da diese Verbindungen von Paal und Schulze als identisch angegeben sind.

2 g 2-Brom-3-chloracetoxyverbindung wurden wie gewöhnlich in Kältemischung mit genau einem Mol. Natriumäthylatlösung behandelt. Während des Eintropfens trat Gelbfärbung ein und die Lösung erstarrte durch Ausscheidung von wolligen Nadeln. Nach beendeter Operation blieb sie noch 1 Stunde in der Kältemischung stehen;

die gelbe Farbe verschwand erst nach 1stündigem Stehen bei Zimmertemperatur. Die Krystalle wurden abfiltriert und aus der naphthalinähnlich riechenden Mutterlauge mit Wasser eine weitere Menge derselben Substanz abgeschieden. Die wäßrige Lösung enthielt von Halogenen hauptsächlich nur Chlor. Die Krystalle sinterten bei 132° und schmolzen unter Gasentwicklung bei 144° . Nach vielfachen Umkrystallisationen aus Alkohol wurden 0,2 g reine 2-Brom-3-chloroxyverbindung (β -Bromdiphenacyl + Chlorwasserstoff¹⁴⁾ erhalten, vom scharfen Schmelzp. 161° (Gasentwicklung).

0,1584 g gaben nach Dennstedt 0,3146 CO_2 , 0,0572 H_2O und 0,0518 Cl + Br.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{ClBr}$	Gef.
C	54,29	54,17
H	4,00	4,04
Cl + Br	32,65	32,70

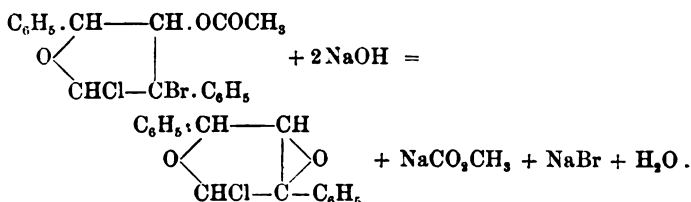
1,5 g 2-Chlor-3-bromacetoxyverbindung wurden ganz ebenso mit einem Mol. Natriumäthylat behandelt. Auch hier trat Gelbfärbung ein, die jedoch beim Umschütteln bald verschwand. Die abgeschiedenen feinen, wolligen Nadeln (0,45 g) wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisiert. Schon nach zwei Krystallisationen schmolz die Substanz konstant ohne Gasentwicklung bei 118 – 119° und erwies sich durch ihre Überführbarkeit in Diphenylpyridazin und durch die Analyse als reines *cis*-2-Chloroxidodiphenyltetrahydrofuran (α -Chlordiphenacyl¹⁴⁾).

0,1587 g gaben nach Dennstedt 0,4080 CO_2 , 0,0706 H_2O und 0,0207 Cl.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}$	Gef.
C	70,43	70,12
H	4,81	4,98
Cl	13,00	13,04

Die ursprüngliche Mutterlauge enthielt viel Brom, aber auch bei sorgfältiger Prüfung war kein Chlor nachweisbar.

In diesem Falle hatte sich keine Oxyverbindung gebildet; offenbar tritt Bromwasserstoff leichter als Chlorwasserstoff aus den Oxyverbindungen aus. Nach Abspaltung des Acetyls verbraucht die zunächst entstandene Bromoxyverbindung sofort Alkali unter Abgabe von Bromwasserstoff, so daß nur etwa die Hälfte des Acetates in Reaktion tritt:



Hydrazinhydrat und Halogenoxidodiphenyltetrahydrofurane.
3,5-Diphenylpyridazin (XI).

Wenn man die *cis*-Chloroxidoverbindung (α -Chlor-diphenacyl) im Reagenrohr eine Weile mit großem Überschuß an 99 prozentigem Hydrazinhydrat lebhaft siedet, so schmilzt der Körper, färbt sich gelb und erstarrt wieder auf Zusatz von Wasser. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren erhält man das Pyridazin leicht rein und in einer Ausbeute von etwa 50 Proz. des Ausgangsmateriales. Es ist in warmem Methyl- und Äthylalkohol sowie in kaltem Benzol oder Eisessig leicht, in Petroleumäther schwer löslich, schmilzt bei 139–140° und krystallisiert in großen, rhombischen, stark glänzenden Tafeln von schwach gelber Farbe.

0,1741 g gaben 0,5289 CO₂ und 0,0833 H₂O.

0,1715 g „ 17,62 cem trocknes Stickgas bei 19,2° und 761,4 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₂ N ₂	Gef.
C	82,72	82,85
H	5,21	5,35
N	12,07	12,03

Die Identität mit dem aus der α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure dargestellten 3,5-Diphenylpyridazin¹⁾ ergab

¹⁾ G. Karl Almström, folgende Abhandlung.

sich aus dem Schmelzpunkt der Mischprobe: 139°, und nach dem Erstarren wieder bei 139—140°.

Beim Erhitzen ist die Verbindung vollständig ohne Zersetzung flüchtig. Von konz. Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe gelöst und fällt durch Wasser unverändert wieder aus.

Das *Chloroplatinat*, $[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, fällt sofort aus, wenn man das Diphenylpyridazin, in warmem Methylalkohol gelöst, mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure und dann mit überschüssigem konz. Platinchlorid versetzt. Aus kleinen dicken Prismen bestehendes gelbes Pulver.

0,1676 g, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,0372 Pt.

	Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_6\text{Pt}$	Gef.
Pt	22,30	22,20

Als die *trans-Chloroxidoverbindung* (β -Chlordiphenacyl) mit Hydrazinhydrat in ähnlicher Weise gekocht wurde, konnte aus der Reaktionsmasse keine krystallisierende Substanz isoliert werden.

Anilin und *trans*-2-Chlor-3,4-oxido-3,5-diphenyltetrahydrofuran („ β -Chlordiphenacyl“).

4-Oxy-1,3,5-triphenylpyrrol („Chlor + Anilin“) (XV).

Die genannten Komponenten reagieren schon auf dem Wasserbade leicht, indem sich nach etwa 4 Stunden neben Anilinchlorhydrat das Pyrrolderivat ausscheidet. Das Rohprodukt ist jedoch sehr zersetzlich und muß daher ziemlich schnell wenigstens von der Hauptmasse der Nebenprodukte befreit werden. In anscheinend haltbarer Form erhält man die Verbindung nach dem folgenden Verfahren, bei dem wir nach vielen Versuchen geblieben sind.

8 g *trans*-Chlorid und 20 g Anilin werden am Rückflußkühler erhitzt, wobei alles mit gelber Farbe in Lösung geht. Bei beginnendem Kochen tritt eine Reaktion unter starkem Aufwallen ein. Man kocht noch 30 Sekunden und gießt in verdünnte Essigsäure. Das erstarrte und

ausgewaschene Produkt wird aus Eisessig umkrystallisiert. Die von der grünen, außerordentlich stark fluorescierenden Mutterlauge abgesaugte Krystallmasse wird mit wenig Eisessig, dann mit Methylalkohol gewaschen. Ausbeute etwa 5 g, Schmelzp. 150—152°. Die Substanz ist nun haltbar und kann zur völligen Reinigung aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert werden.

0,1586 g gaben 0,4952 CO₂ und 0,0823 H₂O.

0,1536 g „ 5,96 cem trocknes Stickgas bei 17,2° u. 759,5 mm Druck.

	Ber. für C ₂₂ H ₁₇ ON	Gef.
C	84,85	85,15
H	5,51	5,80
N	4,50	4,58

Das *4-Oxy-1,3,5-triphenylpyrrol* krystallisiert aus Alkohol in citronengelben, atlasglänzenden, platten Nadeln, die bei 150° schmelzen. Es löst sich leicht in siedendem Eisessig, schwieriger in warmem Alkohol, leicht in warmem Benzol, krystallisiert aber nicht daraus. Die Lösungen sind gelb und fluorescieren sehr stark und schön ins Blaugrüne. Gibt man zur alkoholischen Lösung etwas Salzsäure oder Alkali, so verschwindet die Fluorescenz.

Die Verbindung ist sowohl in rauchender Salzsäure als in wäßriger Alkalilauge unlöslich, löst sich aber leicht in alkoholischer Alkalilauge. Die Chloroformlösung entfärbt Brom nicht, die Lösung in reinem Aceton reduziert sogleich Permanganat. Nach durchgreifender Oxydation mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung konnte, von Carbylamingeruch abgesehen, nur Oxalsäure und Benzoesäure (keine Phthalsäure) beobachtet werden. Von Phenylhydrazin wurde die Verbindung weder in alkoholischer Lösung noch beim Kochen mit dem unverdünnten Reagens angegriffen. Ebenso wenig wirkte salpetrige Säure ein. Phosphortrichlorid führt die Verbindung in das entsprechende Chlorderivat (siehe unten) über.

4-Oxy-1,3,5-triphenylpyrrol kann übrigens auch aus dem 2,3-Dichlor-4-oxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran (VIII) durch mehrstündiges Erwärmen mit Anilin im Wasserbade erhalten werden.

4-Oxy-1-p-tolyl-3,5-diphenylpyrrol

entsteht aus dem 2,3-Dichlor-4-oxy-3,5-diphenyltetrahydrofuran durch 2stündiges Erwärmen mit überschüssigem p-Toluidin im Wasserbade. Aus Alkohol schön citronengelbe, bei 152° schmelzende, langgestreckte, zugespitzte Tafeln. Die Lösungen fluorescieren stark ins Grüne. Ähnelt in allen Eigenschaften und Reaktionen dem Triphenylderivat.

0,1645 g gaben 6,20 ccm trocknes Stickgas bei 19° u. 751,4 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{19}ON$	Gef.
N	4,31	4,36

4-Acetoxy-2-acetyl-3,5-triphenylpyrrol.

Das Oxytriphenylpyrrol wurde in warmem Essigsäureanhydrid gelöst und zu der noch lauwarmen Lösung ein Tropfen konz. Schwefelsäure gesetzt, wobei dunkel braunrote Färbung und deutliche Wärmeentwicklung eintraten. Beim Eingießen in stark verdünnte Sodalösung schied sich ein beinahe weißer, fester Körper ab. Beim Umkrystallisieren aus heißem Eisessig erstarrt die Lösung zu kuglig vereinigten weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 189—190°. Die Verbindung ist in kochendem Benzol oder Alkohol leicht, in Petroleumäther so gut wie nicht löslich.

0,1648 g gaben 0,4757 CO_2 und 0,0796 H_2O .

0,1728 g „ 0,4984 CO_2 „ 0,0853 H_2O .

	Ber. für $C_{26}H_{21}O_3N$	Gef.
C	78,95	78,72 78,66
H	5,35	5,40 5,52

Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn man das unten beschriebene, bei 132—133° schmelzende 4-Acetoxytriphenylpyrrol, in Essigsäureanhydrid gelöst,

mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die so erhaltene Verbindung schmolz bei 189—190° und eine Mischprobe zeigte denselben Schmelzpunkt.

4-Oxy-2-acetyl-1,3,5-triphenylpyrrol.

Die eben beschriebene Verbindung löst sich leicht in überschüssiger Natriumäthylatlösung unter intensiver Gelbfärbung auf, indem Geruch nach Carbylamin auftritt. Nachdem man gelinde erwärmt hat, fallen durch Essigsäure sehr reichliche weiße Nadeln aus. Die Verbindung ist in warmem Alkohol leicht löslich und krystallisiert daraus in feinen, bei 180—181° langsam schmelzenden Nadeln.

0,1783 g gaben 0,5316 CO₂ und 0,0837 H₂O.

0,1657 g „ 5,80 ccm trocknes Stickgas bei 17,9° u. 748,3 mm Druck.

	Ber. für C ₂₄ H ₁₉ O ₂ N	Gef.
C	81,59	81,81
H	5,38	5,25
N	3,97	4,02

Die Substanz löst sich in sehr verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe, durch konz. Natronlauge wird das Natriumsalz gefällt. Die alkalische Lösung wird schon durch Kohlensäure unter Entfärbung wieder gefällt.

4-Acetoxy-1,3,5-triphenylpyrrol.

1 g 4-Oxytriphenylpyrrol wurde mit Aceton übergossen und mit Natronlauge versetzt, wobei sich alles leicht löste. Zu der gelben Lösung wurden 1,5 g (ber. 0,25 g) Acetylchlorid unter Eiskühlung und Umschütteln portionsweise zugesetzt. Dabei schied sich ein krystallinischer Körper ab, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Er löst sich leicht in kochendem Alkohol, gibt in reinem Zustande farblose Lösungen und krystallisiert in weißen, zu Ballen vereinigten Nadeln, die bei 132—133° schmelzen.

In alkoholischer Natronlauge ist die Verbindung in der Kälte unlöslich, beim Kochen färbt sich die Lösung

gelb unter Bildung des bei 150° schmelzenden Ausgangsmaterials. In Acetonlösung entfärbt der Körper Permanganat nicht.

0,1728 g gaben 0,5181 CO_2 und 0,0893 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$	Gef.
C	81,59	81,77
H	5,37	5,78

Anilin und *cis*-2-Chlor-3,4-oxido-3,5-diphenyltetrahydrofuran.

4-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol („ α -Chlor + Anilin“).

Das *cis*-Chloroxidodiphenyltetrahydrofuran („ α -Chlor-diphenacyl“) löst sich beim Erwärmen leicht in der doppelten Menge Anilin und dann tritt eine heftige Reaktion ein. Man kocht eine halbe Stunde am Rückflußkühler und gießt in viel verdünnte Essigsäure. Das allmählich erstarrende Reaktionsprodukt wird aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Chlorpyrrol 6 g, an reinem 5 g, aus 10 g Hydrofuran.

In der wäßrigen Mutterlauge befindet sich viel Chlor in Ionenform. Bei Verarbeitung von 10 g *cis*-Chloroxidoverbindung wurden 2,5664 g AgCl erhalten, entspr. 4,88 g des Ausgangsmaterials. Der Rest, 5,12 g, sollte theoretisch 6,05 g Chlorpyrrol geben. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die *cis*- während der Reaktion teilweise in die *trans*-Verbindung übergeht, so daß das chlorfreie Reaktionsprodukt größtenteils aus dem 4-Oxy-1,3,5-triphenylpyrrol besteht, daß wir aber nicht haben isolieren können. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß die rotgelben Eisessigmutterlaugen außerordentlich stark grün fluorescieren.

Das reine 4-Chlortriphenylpyrrol ist beinahe rein weiß mit einem Stich ins Gelbe und stellt längliche, glänzende Schuppen oder Tafeln dar. Schmelzp. $146\text{--}147^{\circ}$. Leicht in Benzol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und

schwer in Alkohol löslich. Die Lösungen fluorescieren blau im Lichte der Quecksilberlampe, nicht aber im Tageslicht.

0,2085 g gaben 0,6135 CO₂ und 0,0947 H₂O.

0,2035 g „ 0,5993 CO₂ „ 0,0922 H₂O.

0,1835 g „ 6,44 ccm trocknes Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

0,1839 g gaben 0,0789 AgCl.

	Ber. für C ₂₂ H ₁₆ NCl	Gef.
C	80,10	80,25 80,32
H	4,88	5,08 5,07
N	4,25	4,05
Cl	10,77	10,60

Die Mischprobe mit dem 2-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol¹⁾ (Schmelzp. 147°) ergab eine Depression auf 130°.

Das 4-Chlortriphenylpyrrol ist ein sehr beständiger Körper. Weder von siedender Natriumäthylatlösung noch von Natriumamalgam, noch von salpetriger Säure wird es angegriffen. Mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung kann es ohne jegliche Einwirkung längere Zeit gekocht werden. Von kochender Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) wird es indessen unter Gasentwicklung und Bildung eines Harzes zersetzt. Dieses wird von stark alkalischem Permanganat leicht und vollständig oxydiert und gibt dabei als faßbares Produkt neben Ammoniak nur Benzoesäure.

4-Chlortriphenylpyrrol aus dem 4-Oxytriphenylpyrrol.

1 g 4-Oxypyrrol wurde im zugeschmolzenen Rohr mit etwa 4 ccm Phosphortrichlorid 2 Stunden auf 170 bis 190° erhitzt. Beim Eingießen der schwach gelben Lösung in Wasser schied sich das Chlorpyrrol als ein weißer fester Körper ab, der aus Eisessig in schönen, platten, bei 146—146,5° schmelzenden Nadeln krystallisierte. Eine Mischprobe mit einem wie oben dargestellten Präparat ergab unveränderten Schmelzpunkt, während ein Gemisch mit dem 2-Chlortriphenylpyrrol bei 118 bis 125° schmolz.

¹⁾ Siehe die folgende Abhandlung von G. Karl Almström.

0,1832 g gaben nach Dennstedt 0,5400 CO₂, 0,0860 H₂O u.
0,0770 AgCl.

	Ber. für C ₂₂ H ₁₆ ClN	Gef.
C	80,10	80,39
H	4,88	5,25
Cl	10,87	10,39

2-Acetyl-4-chlor-1,3,5-triphenylpyrrol.

Das Chlortriphenylpyrrol wurde in Essigsäureanhydrid gelöst, mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und die gelbbraune Lösung zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde wieder erwärmt und diese Operation dreimal wiederholt. Beim nachherigen Eingießen in Wasser schied sich ein fester Körper ab, der in Alkohol ziemlich leicht löslich war und daraus in feinen, wolligen Nadeln krystallisierte. Schmelzp. 136°. Ausbeute etwa 90 Proz. der berechneten.

0,1859 g gaben nach Dennstedt 0,5279 CO₂, 0,0837 H₂O u.
0,0683 AgCl.

0,1917 g gaben 0,0732 AgCl.

0,1703 g „ 6,0 ccm trocknes Stickgas bei 18° und 757 mm
Druck.

	Ber. für C ₂₄ H ₁₈ ONCl	Gef.
C	77,52	77,45
H	4,77	4,81
Cl	9,54	9,08 9,44
N	3,77	4,12

Die Verbindung konnte stundenlang ohne Veränderung mit alkoholischer Natronlauge oder einem Gemenge von Alkohol und rauchender Salzsäure gekocht werden. Ebenso ist sie gegen kochendes alkalisches Permanganat äußerst beständig. Auch bei halbstündigem Kochen mit einer alkoholischen Hydroxylaminacetatlösung wurde sie nicht angegriffen. Dagegen gibt sie ein

Semicarbazon. Man kocht das Acetylchlortriphenylpyrrol anhaltend mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von 2 Mol. Semicarbazidchlorhydrats und Natriumacetats und krystallisiert die ausgeschiedenen Krystalle aus Eisessig mit wenig Wasser um. Zu Kugeln ver-

einigte feine Nadeln vom Schmelzpunkt etwa 236° (geringe Gasentwicklung, vorher Sintern); schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

0,1746 g gaben 19,2 ccm trocknes Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{11}N_4OCl$	Gef.
N	13,09	12,81

2-Cinnamoyl-4-chlor-1,3,5-triphenylpyrrol.

Acetylchlortriphenylpyrrol und eine äquimolekulare Menge von Benzaldehyd und 10 prozentiger Natronlauge wurden mit der zur Lösung nötigen Menge Alkohol gekocht. Binnen kurzem begannen sich gelbe Nadeln abzuscheiden, die nach einer halben Stunde abfiltriert und aus kochendem Eisessig, worin sie schwer löslich sind, umkrystallisiert wurden. Dicke, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 197° .

0,1857 g gaben 0,5533 CO_2 , 0,0882 H_2O und 0,0615 $AgCl$.

	Ber. für $C_{31}H_{22}ONCl$	Gef.
C	80,95	81,26
H	4,82	5,31
Cl	7,71	8,19

2,4-Dichlor-1,3,5-triphenylpyrrol

1 g 4-Chlortriphenylpyrrol wurde im Reagenzrohr mit 1 g Phosphorpentachlorid und 2 g Phosphoroxychlorid erwärmt, wobei eine Reaktion unter Entwicklung von Chlorwasserstoff eintrat. Die Reaktionsmasse wurde in verdünnte Sodalauge eingegossen, und das erstarrte Produkt aus Alkohol, dann aus Eisessig umkrystallisiert. Aus ersterem wurden vierseitige, kurze, schief abgeschnittene Prismen, aus letzterem dendritische Krystallaggregate erhalten vom Schmelzp. $152-153^{\circ}$. Die Verbindung ist in Aceton, Äther und kochendem Eisessig leicht, in Ligroin ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich.

0,2008 g gaben nach Dennstedt 0,5354 CO_2 , 0,0786 H_2O u. 0,1620 $AgCl$.

	Ber. für $C_{22}H_{15}NCl_4$	Gef.
C	72,53	72,72
H	4,15	4,38
Cl	19,48	19,95

Die Substanz stimmt in allen Beziehungen mit dem von G. K. Almström in ähnlicher Weise aus 2-Chlortriphenylpyrrol erhaltenen 2,4-Chlortriphenylpyrrol überein. Die Identität wurde auch durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe bestätigt.

Beim Kochen einer mit konz. Schwefelsäure versetzten Essigsäureanhydridlösung wird die Verbindung nicht verändert.

1,3,5-Triphenylpyrrol.

5 g 4-Chlortriphenylpyrrol wurden im Einschmelzrohr mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,22) und rotem Phosphor 4 Stunden auf 160° erhitzt. Nach Lösen in heißem Eisessig und Abfiltrieren des Phosphors kristallisiert das chlorfreie Produkt in schwachgelben, langen, zugespitzten Nadeln, die in reiner Form bei 150 — 151° schmelzen. Der Körper ist in Benzol, Aceton und Chloroform sehr leicht, in warmem Eisessig und siedendem Alkohol leicht und in Petroleumäther schwer löslich.

0,2060 g gaben 0,6726 CO_2 und 0,1132 H_2O .
 0,1974 g „ 0,6470 CO_2 „ 0,1065 H_2O .
 0,1939 g „ 8,0 ccm trocknes Stickgas bei $17,5^\circ$ und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{17}N$	Gef.
C	89,45	89,05 89,39
H	5,80	6,11 6,04
N	4,75	4,86

Das Triphenylpyrrol löst sich sogar nicht in kochender Salzsäure, wohl aber in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die warme, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte alkoholische Lösung färbt einen Fichtenspan langsam dunkel blaugrün. Die alkoholische Lösung fluoresciert blaugrün im Lichte der Quecksilberlampe,

nicht aber im Tageslicht. Durch Mischprobe wurde die Identität mit dem aus α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure dargestellten Triphenylpyrrol bestätigt.

2(?) - Acetyl-1,3,5-triphenylpyrrol.

Das Triphenylpyrrol wurde in Essigsäureanhydrid gelöst und die dunkelgrüne Lösung nach Zugabe eines Tropfens konz. Schwefelsäure etwa 20 Sekunden gekocht; dann goß man in verdünnte Natronlauge, wusch die erstarrte Fällung mit Äther, kochte mit Alkohol, worin sie unlöslich war, aus und krystallisierte schließlich aus Eisessig um. Weiße, feine Nadeln, vom Schmelzpt. 165 bis 166°, leicht löslich in heißem Eisessig.

0,1999 g gaben 0,6248 CO₂ und 0,1054 H₂O.

	Ber. für C ₂₄ H ₁₈ ON	Gef.
C	85,46	85,24
H	5,68	5,90

Methylanilin und Chloroxidodiphenyltetrahydrofurane.

Phenacylmethylanilin.

2 g *trans*-Verbindung (β -Chlordiphenacyl) wurden im Einschmelzrohr mit 5 g Methylanilin 3½ Stunden auf 130—140° erhitzt. Nach Waschen mit Essigsäure und Wasser ergab das mehrmals aus Alkohol umkrystallisierte Reaktionsprodukt große, dünne, hellgelbe Blätter, die sich durch Schmelzpunkt (119—120°) und Mischprobe als das schon früher dargestellte Phenacylmethylanilin¹⁾ erwiesen.

0,1628 g gaben 0,4748 CO₂ und 0,1055 H₂O.

0,1775 g „ 9,50 ccm trocknes Stickgas bei 18° und 762 mm Druck.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₅ ON	Gef.
C	79,96	79,54
H	6,71	6,91
N	6,22	6,29

Die Verbindung kann in gleicher Weise und ungefähr ebensogut auch aus dem *cis*-(α)-Chlorid erhalten werden.

¹⁾ Staedel und Siepermann, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 984 (1881).

**Einwirkung von Natriumäthylat auf Bromketone von dem
Typus $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot R$.**

(R = ein Kohlenwasserstoffrest.)

Um zu erfahren, ob bei dieser Reaktion Analoga der α - und β -Bromdiphenacyle entstehen können, behandelten wir das *Bromdesoxybenzoin* ($R = C_6H_5$) und das *Brompropiophenon* ($R = CH_3$) in mit Kältemischung abgekühlter alkoholischer Lösung in üblicher Weise mit der äquimolekularen Menge Natriumäthylatlösung. Das Bromdesoxybenzoin ging dabei in bei 131° schmelzendes Benzoin über. Das Brompropiophenon ergab nach Ausfällen mit Wasser ein gelbliches Öl von einem an Acetophenon erinnernden Geruch. Da es bromfrei war, konnte es natürlich gar keinen dem Bromdiphenacyl ähnlichen Körper enthalten. Es stellt ohne Zweifel das Oxypropiophenon: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot OH \cdot CH_3$, dar.

Da dieses Ergebnis befremdend scheinen kann, so wurde ein Versuch angestellt, um Brompropiophenon mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumäthylat zu kondensieren (vgl. oben S. 105). In diesem Falle konnte aus dem Reaktionsprodukt gar kein krystallisierter Körper isoliert werden, der größte Teil des Benzaldehyds ließ sich als Benzalazin wiedergewinnen; daneben wurde nur ein bromfreies Öl (Oxypropiophenon?) erhalten. Die angewandten Bromketone sind also offenbar nicht imstande mit Aldehyden oder sich selbst unter Bildung von Oxidverbindungen zusammenzutreten, wie es die unsubstituierten ω -Halogenacetophenone tun. Die Bromatome werden lieber gegen Hydroxyl vertauscht.

*Behandlung des angeblichen ω -Brompropylphenylketons
mit Ketonreagenzien.*

Das ω -Brompropylphenylketon wurde aus Benzoyltrimethylencarbonsäure nach W. H. Perkin jun.¹⁾ durch Behandlung mit rauchender Bromwasserstoffsäure dar-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 47, 842 (1885).

gestellt. Das dabei erhaltene braune Öl erstarrte zum Teil und die Krystalle wurden durch Absaugen auf dem Platinkonus und nachheriges Ausspressen zwischen Filtrierpapier von vielem Öl befreit; mit ein wenig Methylalkohol gewaschen, schmolz die Verbindung bei $35-36^{\circ}$ (Perkin gibt $37-39^{\circ}$ an).

Zwei Portionen von je 0,25 g wurden in Alkohol gelöst und mit alkoholischen Lösungen von bzw. Hydroxylaminchlorhydrat und Hydrazinchlorhydrat im Überschuß gemischt. Die Lösungen wurden erwärmt und dann mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur zur Trockne verdunstet. Eine dritte Probe wurde mit einer Lösung von Semicarbazidchlorhydrat versetzt, eine Stunde im Wasserbade erwärmt, am folgenden Tag nochmals eine Stunde erwärmt und im übrigen wie die beiden anderen Proben behandelt. In allen den drei Fällen schied sich beim Schütteln der Verdampfungsrückstände mit Wasser ein wenig braunfarbiges Öl ab, das in Äther gelöst und gut mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers blieb ein stark bromhaltiges Öl zurück, das sich bei der Stickstoffprobe mit Natrium stickstofffrei erwies und nach längerem Stehen zu Nadeln erstarrte, die ohne weitere Reinigung bei etwa 35° schmolzen.

Daraus dürfte hervorgehen, daß der fragliche Körper keine Ketongruppe enthalten kann.

Über einige Pyridazin- und Pyrrolabkömmlinge;

von *G. Karl Almström.*

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität
Upsala.]

(Eingelaufen am 25. Mai 1913.)

Einleitung.

Bei der vorstehenden Untersuchung über die Konstitution der sogenannten Halogendiphenacyle wurden zwei Körper erhalten, die wahrscheinlich das 3,5-Diphenylpyridazin, Schmelzp. 140° , und das 1,3,5-Triphenylpyrrol, Schmelzp. 151° , darstellten. Um Sicherheit über ihre Konstitution zu gewinnen, schien es am geeignetsten, sie auf einem Wege zu synthetisieren, der keinen Zweifel mehr an ihrer Konstitution zuließ.

Von den vier möglichen isomeren Diphenylpyridazinen war vorher nur das 3,6-Diphenylpyridazin von Paal und Schulze¹⁾ bekannt. Es schmilzt bei 222° und ist deshalb nicht mit dem bei 140° schmelzenden Körper identisch. Es war deshalb von Wichtigkeit auch die übrigen Isomeren kennen zu lernen.

Auch bei den Triphenylpyrrolen, die ein an Stickstoff gebundenes Phenyl enthalten, sieht die Theorie vier Isomere voraus, von denen nur eines, das 1,2,5-Triphenylpyrrol, Schmelzp. 231° , von Baumann²⁾ und von Kapf und Paal³⁾ dargestellt ist. Auch hier war mein Ziel, die drei übrigen Isomeren darzustellen. Es ist indessen noch nicht gelungen, das 4,5-Diphenylpyridazin und das 1,3,4-Triphenylpyrrol zu gewinnen; die Arbeit wird aber fortgesetzt werden.

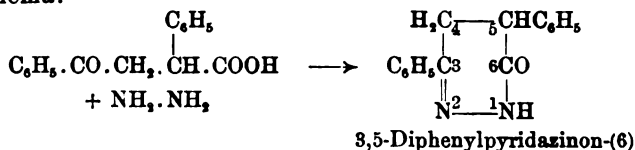
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3798 (1900) und **35**, 171 (1902).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1491 (1887).

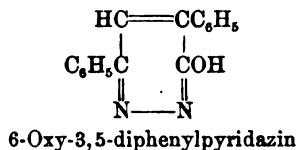
³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 3062 (1888).

Gabriel und Colman¹⁾ haben eine Methode angegeben, Pyridazinderivate aus γ -Ketosäuren darzustellen, und bewiesen, daß dabei Derivate des von Täuber dargestellten Pyridazins²⁾ entstehen. Sie stellten das 3-Phenylpyridazin durch eine Folge von Reaktionen aus der β -Benzoylpropionsäure dar. Durch ähnliche Reaktionsfolgen erhielt ich nun aus der α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure das 3,5-Diphenylpyridazin und aus der Desylessigsäure (β -Phenyl- β -benzoylpropionsäure) das 3,4-Diphenylpyridazin.

Die α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure gibt mit Hydrazinhydrat ein „Diphenylpyridazinon“ nach dem Reaktionsschema:



Es ist einleuchtend, daß in diesem Falle die Phenylgruppen die Stellung 3,5 einnehmen. Ebenso ist es klar, daß die analoge, aus der Desylessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, stammende Verbindung ein 3,4-Diphenylderivat sein muß. Aus den Pyridazinonen kann man mit Brom zwei Wasserstoffatome entfernen, das Produkt ist ein „Oxydiphenylpyridazin“, z. B.:



Das entsprechende 3-Phenylderivat wurde von Gabriel und Colman³⁾ als ein Pyridazon bezeichnet, doch haben sie keinen Beweis für das Vorhandensein eines Carbonyls gegeben. Da die Diphenylderivate in

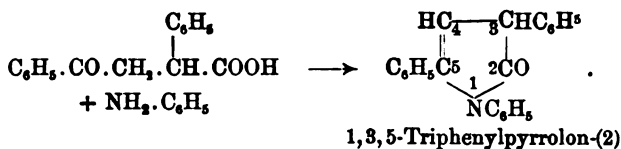
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 32, 395 ff. (1899).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 454 (1895).

³⁾ a. a. O.

Alkalien löslich sind, also Phenolcharakter zeigen, bezeichne ich sie als Oxyverbindungen. Diese können in Chlorderivate und letztere durch Reduktion in Pyridazine übergeführt werden. Die so dargestellten Diphenylpyridazine sind einsäurige Basen; sie geben Salze mit Platinchlorwasserstoffsäure und Pikrate, die scharf schmelzen und dadurch zur Identifizierung der Basen geeignet sind.

Auch Pyrrolabkömmlinge können aus γ -Ketosäuren gewonnen werden. So hat Klingemann¹⁾ aus der Desyl-essigsäure das 1,4,5-Triphenylpyrrolon-(2) und Japp und Klingemann²⁾ haben aus dem inneren Anhydride der α -Diphenyl- β -benzoylpropionsäure, dem Triphenylcroto-lacton, eine Anzahl von Pyrrolonen dargestellt. Es ist mir auch gelungen aus der α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure und Anilin das 1,3,5-Triphenylpyrrolon-(2) nach dem folgenden Schema darzustellen:



Solche Pyrrolone sind noch nicht in Pyrrole übergeführt worden, mir ist es aber gelungen, das fragliche Pyrrolon in Chlorpyrrol und dieses durch Reduktion mit Jodwasserstoff in das gesuchte 1,3,5-Triphenylpyrrol umzuwandeln. Über einige interessante Reaktionen dieser Pyrrolabkömmlinge wird unten im experimentellen Teile berichtet. Auch aus dem von Klingemann³⁾ dargestellten 1,4,5-Triphenylpyrrolon-(2) habe ich ein Chlorpyrrol und daraus das 1,4,5-Triphenylpyrrol gewonnen.

¹⁾ Diese *Annalen* **269**, 141 (1891).

²⁾ *Journ. chem. Soc.* **57**, 691 ff. (1890).

³⁾ *a. a. O.*

Experimenteller Teil.**3,5-Diphenylpyridazinon-(6).**

α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure wurde nach der Methode von Anschütz und Montfort¹⁾ dargestellt, Zur Verseifung des Nitrils benutzte ich aber ein von Hann und Lapworth²⁾ angegebenes Verfahren, indem das Nitril in 5 Tln. konz. Schwefelsäure gelöst und nach Verdünnen mit Wasser bis zum Verschwinden der roten Farbe 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde. Die rohe Säure wird durch Lösen in Natronlauge, Filtrieren und Fällen mit Chlorwasserstoffsäure gereinigt.

Die Säure wurde in Wasser aufgeschlämmt und mit etwas mehr als der theoretischen Menge Hydrazinhydrat versetzt; unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, löste sie sich vollständig und bei fortgesetztem Erwärmen schieden sich perlmutterglänzende Krystallschuppen vom Schmelzp. 154—165° ab, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht verändert wurde. 5 g Säure gaben 4,5 g umkrystallisiertes Pyridazinon.

0,1741 g gaben 0,4872 CO₂ und 0,0918 H₂O.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O	Gef.
C	76,75	76,82
H	5,65	5,90

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton, schwer aber in Äther und Ligroin. Aus Alkohol krystallisiert er in großen, nadelförmigen Krystallen. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit tieferer Farbe, die beim Erwärmen in gelb übergeht. Beim Verdünnen mit Wasser fällt der Körper unverändert aus. In Alkalien ist er unlöslich; in Eisessig gelöst entfärbt er Brom nicht bei Zimmertemperatur, wohl aber beim Erwärmen.

6-Oxy-3,5-diphenylpyridazin.

4,9 g Pyridazinon wurden in kochendem Eisessig gelöst und mit 3,2 g (2 Atome = 3,13 g) Brom versetzt.

¹⁾ Diese Annalen 284, 2 (1895).

²⁾ Journ. chem. Soc. 85, 1360 (1904).

Die Lösung entfärbte sich binnen kurzem und wurde darauf, um Bromwasserstoff zu entfernen, 10 Minuten gekocht. Nach Ausfällen mit Wasser wurde der Körper durch Umkrystallisationen aus Alkohol in kleinen, platten, bei 183—184° schmelzenden Nadeln erhalten. Die Ausbeute betrug 3,0 g.

0,1864 g gaben 0,5276 CO₂ und 0,0868 H₂O.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O	Gef.
C	77,39	77,19
H	4,87	5,21

Der Körper ist in Benzol und Eisessig leicht, in Aceton und kochendem Alkohol ziemlich leicht, in Äther und Ligroin aber spärlich löslich. In Eisessiglösung entfärbt er Brom auch nicht beim Kochen und in Natronlauge ist er löslich.

6-Chlor-3,5-diphenylpyridazin.

2,5 g Oxypyridazin wurden mit einem Überschuß an Phosphoroxychlorid 15 Minuten gekocht und dann auf Eis gegossen. Die allmählich erstarrende Fällung wurde aus Alkohol krystallisiert. Große, tafelförmige und rosafarbige Krystalle, die bei 86—88° schmelzen und in einer Ausbeute von 2,0 g erhalten wurden.

0,1820 g gaben nach Dennstedt 0,4799 CO₂, 0,0715 H₂O und 0,0986 AgCl.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₁ N ₃ Cl	Gef.
C	72,02	71,91
H	4,16	4,39
Cl	13,30	13,39

Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Aceton leicht, in Ligroin aber schwer löslich.

3,5-Diphenylpyridazin.

Das Chlorpyridazin wurde im Einschmelzrohr mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,22) und einer Messerspitze roten Phosphors während 3 Stunden bis 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Alkohol gelöst und vom Phosphor durch Filtrieren befreit. Die Lösung

wurde mit Tierkohle gekocht und das Lösungsmittel teilweise verdunstet. Nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol schoß die Verbindung in großen, dünnen, rhombischen Tafeln mit starkem Glanze und schwacher gelblicher Farbe an. Die Substanz schmilzt bei 139 bis 140°, und alle ihre Eigenschaften wie auch die Mischprobe erwiesen ihre Identität mit dem aus dem sogenannten α -Chlordiphenacyl und Hydrazinhydrat erhaltenen Körper.¹⁾ Die Ausbeute ist ziemlich gering, aus 2 g nur 0,45 g.

0,1671 g gaben 0,5046 CO₂ und 0,0830 H₂O.

0,1894 g „ 19,80 ccm trocknes Stickgas bei 16° und 743,6 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₁ N ₃	Gef.
C	82,72	82,36
H	5,21	5,56
N	12,07	12,08

Die Verbindung verdampft beim Erhitzen vollständig und ohne Zersetzung. Sie löst sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure und wird von Wasser wieder unverändert abgeschieden. Sie löst sich in heißem Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Benzol und Eisessig sehr leicht, in Ligroin aber schwer.

Das Chloroplatinat des 3,5-Diphenylpyridazins erhält man durch Zusatz von Platinchlorid und Chlorwasserstoffsäure zu der warmen methylalkoholischen Lösung der Base. Es fällt dabei als ein gelbes Pulver von dicken prismatischen Kryställchen aus.

0,0912 g gaben 0,0201 Pt.

	Ber. für 2C ₁₆ H ₁₁ N ₃ + H ₂ PtCl ₆	Gef.
Pt	22,80	22,04

Pikrat des 3,5-Diphenylpyridazins. Vermischt man warme alkoholische Lösungen von gleichen Teilen Base und Pikrinsäure, so fällt das Pikrat sogleich als ein grünlich gelbes bei 137—138° schmelzendes Pulver aus, das durch Krystallisieren aus Benzol gereinigt werden kann.

¹⁾ Siehe vorige Abhandlung.

0,1895 g gaben 0,3989 CO₂ und 0,0598 H₂O.

Ber. für C ₁₆ H ₁₁ N ₂ + C ₈ H ₅ O ₇ N ₂		Gef.
C	57,27	57,41
H	3,28	3,53

3,4-Diphenylpyridazinon(-6).

Die Desylessigsäure entsteht durch Verseifen des aus Natriumdesoxybenzoin und Halogenessigester entstandenen Esters. Am besten wendet man nach Knoevenagel¹⁾ Jodessigester an, der durch Digerieren von Chloressigester und Jodkalium in absolutem Alkohol leicht zu erhalten ist.¹⁾ Thiele und Straus²⁾ fanden, daß die Kondensation von Natriumdesoxybenzoin und Halogenessigester, um gute Ausbeuten zu geben, bei niedriger Temperatur geschehen muß. Deshalb habe ich diese Reaktion in einer Kältemischung ausgeführt und nachher durch gelindes Erwärmen die Reaktion zu vervollständigen versucht. Nach Verseifen mit Natronlauge wurde unangegriffenes Desoxybenzoin mit Äther ausgeschüttelt und die Säure mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Die Ausbeute betrug 45—75 Proz. des angewandten Desoxybenzoins.

Die Desylessigsäure wurde in Wasser aufgeschlemmt und etwas mehr als die theoretische Menge Hydrazinhydrat hinzugesetzt. Beim Erwärmen löste sich die Säure zu einer opalisierenden Flüssigkeit, die eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde, wobei sich perlmutterglänzende Krystalschuppen abschieden. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in dünnen Blättchen, die bei 217—218° schmelzen. Die Ausbeute war gut und zwar 14 g Pyridazinon aus 15 g Säure.

0,1482 g gaben 0,4185 CO₂ und 0,0781 H₂O.

Ber. für C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O		Gef.
C	76,75	77,02
H	5,65	5,90

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1350 (1888).

²⁾ Diese Annalen 319, 164 (1901).

Dieses Pyridazinon löst sich in Alkohol, Eisessig und Aceton in der Wärme leicht, ziemlich leicht in Benzol, schwer aber in Ligroin und Äther. Es löst sich nicht in Alkalien, wohl aber, und zwar mit tiefroter Farbe, in konz. Schwefelsäure. In Eisessiglösung entfärbt es erst beim Erwärmen Brom.

6-Oxy-3,4-diphenylpyridazin.

Das 3,4-Diphenylpyridazinon wurde in ähnlicher Weise wie das 3,5-Diphenylpyridazinon mit Brom behandelt.¹⁾ Aus 11 g des Ausgangsmaterials wurden 9 g des bei 177—178° schmelzenden und aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisierenden Oxypyridazins erhalten.

0,1683 g gaben 0,4770 CO ₂ und 0,0743 H ₂ O.		
	Ber. für C ₁₆ H ₁₁ N ₂ O	Gef.
C	77,39	77,30
H	4,87	4,94

Dieses Oxypyridazin löst sich leicht in Benzol und siedendem Alkohol, ziemlich schwer in Äther und sehr schwer in Ligroin. Es löst sich in warmer Natronlauge, beim Erkalten aber trübt sich die Flüssigkeit.

6-Chlor-3,4-diphenylpyridazin.

Das 6-Oxy-3,4-diphenylpyridazin wurde in ähnlicher Weise wie das 6-Oxy-3,5-diphenylpyridazin mit Phosphoroxychlorid behandelt.²⁾ Aus 6 g der Oxyverbindung wurden 6 g des Chlorpyridazins erhalten, das bei 110 bis 111° schmilzt und aus Alkohol in platten Nadeln krystallisiert. Es löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, Äther und Benzol, schwer aber in Ligroin.

0,1637 g gaben nach Dennstedt 0,4336 CO ₂ , 0,0624 H ₂ O und 0,0870 AgCl.		
	Ber. für C ₁₆ H ₁₁ N ₂ Cl	Gef.
C	72,02	72,24
H	4,16	4,26
Cl	13,30	13,14

¹⁾ Siehe S. 134.

²⁾ Siehe S. 135.

3,4-Diphenylpyridazin.

Die Herstellung dieser Verbindung bot erhebliche Schwierigkeiten dar. 4 g des Chlorpyridazins wurden 4 Stunden am Rückflußkühler mit 24 ccm Jodwasserstoffsäure, Siedep. 127° , und 2 g roten Phosphors gekocht. Beim Erkalten schieden sich gelbliche Krystalle ab. Sie wurden in Alkohol gelöst und durch Filtrieren vom roten Phosphor befreit. Die Lösung wurde in eine reichliche Menge siedender Chlorwasserstoffsäure gegossen, und die dabei entstandene fast klare Lösung mit Tierkohle gekocht. Nach dem Filtrieren wurde die Base mit Natronlauge ausgefällt und in Methylalkohol gelöst. Diese Lösung zeigte keine Neigung zum Krystallisieren, weshalb sie durch Kochen mit Tierkohle fast farblos gemacht wurde. Bei gewöhnlicher Temperatur konnte sie kaum zum Krystallisieren gebracht werden, bei etwa 0° aber schieden sich kleine dünne, schief viereckige Krystalle ab, die bei $106\text{--}107^{\circ}$ schmolzen und in einer Ausbeute von 0,25 g erhalten wurden. Sie waren nicht rein weiß, sondern schwach braun gefärbt.

0,1590 g gaben 0,4801 CO_2 und 0,0746 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2$	Gef.
C	82,72	82,35
H	5,21	5,25

Das 3,4-Diphenylpyridazin löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Benzol, schwer aber in Ligroin. Es ist ohne Zersetzung destillierbar und löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Das Chloroplatinat des 3,4-Diphenylpyridazins entsteht beim Zusatz von Platinchlorid und Chlorwasserstoffsäure zu der methylalkoholischen Lösung der Base. Das Salz krystallisiert in mikroskopischen, dunkelgelben Schuppen.

0,1016 g gaben 0,0225 Pt.

	Ber. für $(2\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{PtCl}_6)$	Gef.
Pt	22,30	22,15

Das Pikrat des 3,4-Diphenylpyridazins wurde durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Base mit alkoho-

lischer Pikrinsäurelösung als ein amorphes Pulver erhalten, das durch Krystallisieren aus Benzol gereinigt wurde. Es stellte ein dunkelgelbes Krystallpulver dar, das bei 155—156° schmolz.

0,1450 g gaben 19,80 ccm trocknes Stickgas bei 18,0° und 739,5 mm Druck.

Ber. für $(C_{16}H_{11}N_2 + C_6H_5N_3O_7)$	Gef.
N 15,19	15,57

1,3,5-Triphenylpyrrolon-(2).

20 g α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure wurden eine Stunde mit 40 g Anilin am Rückflußkühler gekocht und darauf in stark verdünnte Essigsäure gegossen. Die ölige Fällung erstarrte schnell und wurde nach Auswaschen mit Wasser in siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten krystallisierte der Körper in mikroskopischen, viereckigen Säulen. Er schmolz bei 197—198° und wurde in einer Ausbeute von 22 g erhalten.

0,2161 g gaben 0,6709 CO₂ und 0,1027 H₂O.

0,1742 g „ 7,00 ccm trocknes Stickgas bei 17,2° und 762,7 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{17}NO$	Gef.
C	84,88	84,67
H	5,50	5,32
N	4,49	4,74

Das Pyrrolon löst sich sehr schwer in Alkohol und Ligroin, etwas leichter in siedendem Eisessig und ziemlich leicht in Aceton und siedendem Benzol. Seine alkoholische Lösung zeigt keine Fluorescenz, auch nicht im Lichte der Quecksilberlampe. Der in der Kälte fast farblose oder schwach gelbe Körper färbt sich beim Schmelzen tiefgrün und wird beim Erkalten heller, gelbgrün, gelb und schließlich nahezu farblos. Die Lösung in Essigsäureanhydrid wird beim fortgesetzten Kochen allmählich stark grün, entfärbt sich aber beim Erkalten. Das Pyrrolon löst sich nicht in wäßriger Natronlauge, leicht aber in alkoholischer und zwar mit tief gelber Farbe, die beim Ansäuern verschwindet. In Eisessig-

lösung absorbiert das Pyrrolon kein Brom, reduziert aber Permanganat in Acetonlösung.

2-Acetoxy-1,3,5-triphenylpyrrol.

1 g Pyrrolon wurde mit einer reichlichen Menge Aceton übergossen und mit Natronlauge versetzt, wobei sich beim Schütteln alles vollständig und mit gelber Farbe löste. Nach Abkühlen mit Eiswasser wurde fünf- bis sechsmal die berechnete Menge Acetylchlorid unter Umschütteln in kleinen Portionen zugesetzt. Nach Ansäuern mit Essigsäure und Verdunsten des Acetons schied sich eine ölige Masse ab, die durch Behandlung mit Äther in feste Form gebracht werden konnte. Durch Krystallisationen aus Eisessig wird ein öliges Nebenprodukt entfernt, und der Körper schießt in durchsichtigen Tafeln an, die bei 172—173° schmelzen. In geschmolzenem Zustande ist die Substanz grün, in der Kälte aber vollständig farblos. Er ist in siedendem Eisessig sehr leicht, in Alkohol und Benzol ziemlich schwer löslich.

0,1662 g gaben 0,4948 CO₂ und 0,0830 H₂O.

	Ber. für C ₂₄ H ₁₉ O ₃ N	Gef.
C	81,58	81,20
H	5,42	5,59

Die Entstehung des Acetats zeigt, daß das Pyrrolon bei Gegenwart von Alkalien als ein Oxypyrrol reagieren kann.

Behandlung des Pyrrolons mit Essigsäureanhydrid.

Das Pyrrolon wurde in warmem Essigsäureanhydrid gelöst und nach Erkalten bis zum Übergang der grünen Farbe in gelb einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt. Die Lösung, die eine intensiv rote Farbe angenommen hatte, wurde in Wasser gegossen, wobei sich ein fester farbloser Körper leicht abschied. Bei Behandlung mit siedendem Alkohol schien er sich zu verändern unter Abscheiden eines schneeweißen Produktes, das aus

Eisessig in schiefen, bei 254—257° schmelzenden Tafeln krystallisierte.

I. 0,2178 g gaben 0,6744 CO₂ und 0,1104 H₂O.

II. 0,1445 g „ 0,4501 CO₂ „ 0,0726 H₂O.

	Ber. für		Gef.	
	C ₂₂ H ₁₆ ON	C ₂₂ H ₁₇ ON	I	II
C	85,16	84,88	84,45	84,95
H	5,20	5,50	5,68	5,62

Der Körper hat dieselbe Zusammensetzung wie das Pyrrolon, möglicherweise ist er an Wasserstoff ärmer. Der hohe Schmelzpunkt deutet darauf hin, daß er ein Kondensations- oder Polymerisationsprodukt sei.

2-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol.

4 g Pyrrolon wurden im Einschmelzrohr 4 Stunden mit überschüssigem Phosphortrichlorid auf 110—120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der grüne Rohrinhalt in Wasser ausgegossen, und die zu einem hellgrünen Pulver erstarrte Masse durch Aufkochen mit Methylalkohol von einer öligen grünen Substanz befreit. Das als graues Pulver ungelöst zurückgebliebene Chlorpyrrol wurde dann beim Krystallisieren aus Eisessig in platten, stark glänzenden, strohgelben Nadeln erhalten, die bei 145—146° schmolzen und 3 g wogen. Dieselbe Verbindung kann zwar auch durch Kochen mit Phosphoroxychlorid während 20 Minuten erhalten werden. Die Ausbeute wird jedoch dabei weniger gut.

0,1736 g gaben nach Dennstedt 0,5117 CO₂, 0,0827 H₂O und 0,0723 AgCl.

	Ber. für C ₂₂ H ₁₆ NCl	Gef.
C	80,11	80,39
H	4,88	5,33
Cl	10,76	11,30

Das Chlorpyrrol ist in Benzol und siedendem Eisessig leicht, in Alkohol und Ligroin aber schwer löslich. Seine alkoholische Lösung fluoresciert im Tageslichte nicht, wohl aber und mit blauer Farbe im Lichte der Quecksilberlampe. Ein Versuch, das Chlor durch sechs-

stündiges Kochen mit Jodkalium und Alkohol gegen Jod zu vertauschen, blieb erfolglos.

2,4-Dichlor-1,3,5-triphenylpyrrol.

Das Chlorpyrrol wurde mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid zusammengerieben und die mit Phosphoroxychlorid befeuchtete Masse im Schwefelsäurebad auf 140° erhitzt, wobei eine Reaktion unter lebhafter Gasentwicklung eintrat. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser behandelt und das ungelöste Dichlorpyrrol aus Eisessig krystallisiert. Es schießt dabei in großen, farblosen, dendritischen Krystallaggregaten an, die bei 152—153° schmelzen. Es löst sich leicht in Aceton, Äther und Benzol, ziemlich leicht in warmen Eisessig und in Ligroin, schwer aber in Alkohol. Alle Eigenschaften, wie auch der Mischschmelzpunkt, zeigen seine Identität mit dem Dichlorpyrrol, das aus dem sogenannten α -Chlordiphenacyl gewonnen wurde.¹⁾ Die alkoholische Lösung fluoresciert im Tageslichte nicht, und im Lichte der Quecksilberlampe nur schwach bläulich. Die Entstehungsreaktion dieses Körpers besteht offenbar darin, daß ein Wasserstoffatom gegen Chlor ausgetauscht wird. Das einzige Wasserstoffatom im Chlorpyrrol, das einigermaßen reaktionsfähig ist, steht am Pyrrolkern, und deshalb muß der Körper die oben angegebene Konstitution besitzen.

0,1752 g gaben nach Dennstedt 0,4646 CO₂, 0,0685 H₂O und 0,1866 AgCl.

	Ber. für C ₂₂ H ₁₅ NCl ₂	Gef.
C	72,53	72,32
H	4,15	4,37
Cl	19,48	19,28

1,3,5-Triphenylpyrrol.

2-Chlor-1,3,5-triphenylpyrrol wurde im Einschmelzrohr mit Jodwasserstoffsäure spez. Gew. 1,22 und ein wenig rotem Phosphor 4 Stunden auf 150—160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt krystallisierte aus Eisessig in fast

¹⁾ Siehe vorige Abhandlung.

weißen bei 151—152° schmelzenden nadelförmigen Krystallen. Ausbeute 0,6 g.

0,1851 g gaben 0,6084 CO₂ und 0,1006 H₂O.

0,1644 g „ 7,40 ccm trocknes Stickgas bei 19° u. 758 mm Druck.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₇ N	Gef.
C	89,45	89,64
H	5,80	6,08
N	4,75	5,25

Das Pyrrol löst sich sehr leicht in Benzol, Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in warmem Eisessig und siedendem Methyl- und Äthylalkohol und schwer in Ligroin. Versetzt man eine warme alkoholische Lösung des Pyrrols mit Chlorwasserstoffsäure und taucht einen Fichtenspan hinein, so färbt sich dieser langsam dunkel blaugrün. Die alkoholische Lösung zeigt im Tageslichte keine Fluorescenz, im Lichte der Quecksilberlampe aber fluoresciert sie mit blauer Farbe. Mit dem Triphenylpyrrol, das aus dem sogenannten α -Chlordiphenacyl gewonnen wurde¹⁾, gemischt, zeigt der Körper auch nach dem Erstarren im Schmelzpunktsrohr denselben Schmelzpunkt 152°. Dadurch ist die Identität der beiden Körper bewiesen.

4-Acetyl-2-chlor-1,3,5-triphenylpyrrol.

Das Monochlorpyrrol wurde in Essigsäureanhydrid gelöst und einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt. Nach Erwärmen der Lösung bis zum Sieden, wobei sie sich grünlich braun färbte, wurde sie in Wasser gegossen. Allmählich schied sich ein fester Körper ab; er wurde durch Krystallisieren aus Eisessig in farblosen, unregelmäßigen, bei 188—189° schmelzenden Tafeln erhalten. Die Ausbeute ist ziemlich gering, nur 0,45 g aus 2 g des Ausgangsmaterials.

0,1883 g gaben nach Dennstedt 0,5382 CO₂, 0,0884 H₂O und 0,0710 AgCl.

0,1709 g gaben 5,60 ccm trocknes Stickgas bei 15° u. 758 mm Druck.

¹⁾ Siehe vorige Abhandlung.

	Ber. für $C_{24}H_{18}ONCl$	Gef.
C	77,51	77,95
H	4,88	5,25
Cl	9,58	9,32
N	8,77	3,87

Die folgende Verbindung zeigt, daß das Acetylpyrrol die Acetylgruppe am Kohlenstoff gebunden haben muß, und die Konstitution der Verbindung ist dadurch eindeutig bestimmt. Die Entstehung dieser Acetylverbindung ist aber ein neuer Fall der in der obenstehenden Abhandlung mehrfach erwähnten direkten Einführung von Acetylgruppen in Pyrrolkerne.

4-Cinnamoyl-2-chlor-1,3,5-triphenylpyrrol.

0,5 g des Acetylchlorpyrrols wurden mit Alkohol übergossen und 0,2 g Benzaldehyd und 0,15 g Natriumhydroxyd zugesetzt. Beim Erwärmen, wobei alles sich löste, nahm die Lösung eine dunkelgelbe Farbe an. Sie wurde 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht und alsdann mit Wasser und Essigsäure gefällt. Die feste Fällung krystallisiert aus Alkohol in schwach gelben Krystallschuppen, die bei 150—151° schmelzen und in Alkohol mäßig löslich sind.

0,1657 g gaben nach Dennstedt 0,4941 CO_2 , 0,0760 H_2O und 0,0522 $AgCl$.

	Ber. für $C_{31}H_{23}ONCl$	Gef.
C	80,95	81,32
H	4,82	5,13
Cl	7,71	7,79

2-Chlor-1,4,5-triphenylpyrrol.

Das früher von Klingemann¹⁾ dargestellte *1,4,5-Triphenylpyrrolon*-(2) erhält man bequem in folgender Weise: 3 g Desylessigsäure werden mit überschüssigem Anilin eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, und die Masse in mit Essigsäure versetztes Wasser gegossen. Bald erstarrt sie und wird aus Eisessig krystallisiert. Ausbeute 2,5 g, Schmelzp. 189°.

¹⁾ a. a. O.

0,5 g des Pyrrolons wurden 20 Minuten mit 5 g Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Ausgießen der Reaktionsmasse auf Eis erstarrte sie langsam. Siedender Methylalkohol entfernt eine dunkel-farbige Verunreinigung, und die Verbindung krystallisiert aus Eisessig in platten Prismen oder viereckigen Tafeln, die bei 165—166° schmelzen und in einer Ausbeute von 0,25 g erhalten wurden. Dieses Chlorpyrrol war nicht rein weiß sondern hellgrau gefärbt, es löst sich leicht in Benzol und siedendem Eisessig, schwer aber in Alkohol, Äther und Ligroin.

0,1831 g gaben nach Dennstedt 0,5348 CO₂, 0,0821 H₂O und 0,0793 AgCl.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₀ NCl	Gef.
C	80,11	79,66
H	4,88	5,02
Cl	10,76	10,71

1,4,5-Triphenylpyrrol.

0,5 g des Chlorpyrrols wurden 4 Stunden im Einschmelzrohr mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,22) und ein wenig rotem Phosphor auf 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach Entfernen des roten Phosphors aus Eisessig krystallisiert. Das Pyrrol schießt in feinen Nadeln an, die nach dem Trocknen eine wollige Masse darstellten. Es ist fast farblos, schmilzt bei 176—177° und wurde in einer Ausbeute von 0,4 g erhalten.

0,1680 g gaben 0,5498 CO₂ und 0,0918 H₂O.

	Ber. für C ₂₂ H ₁₇ N	Gef.
C	89,45	89,25
H	5,80	6,11

Dieses Triphenylpyrrol löst sich leicht in Benzol und warmem Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol und Äther und sehr schwer in Ligroin. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich vollständig und ohne Zersetzung. Seine Lösung in Eisessig zeigt eine blaue Fluoreszenz. Ob diese dem Körper selbst oder einer Verunreinigung zukommt, habe ich nicht entscheiden können.

(Geschlossen den 11. September 1913.)

[Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie
in Berlin-Dahlem.]

Untersuchungen über Chlorophyll;

von *Richard Willstätter*.

XXII. Über den Abbau der beiden Chlorophyllkomponenten durch Alkalien;

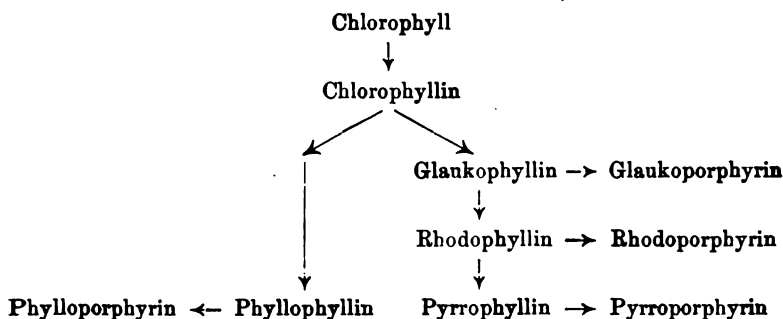
von *Richard Willstätter*, *Max Fischer* und *Lennart Forsén*.

(Eingelaufen am 17. Juli 1913.)

Theoretischer Teil.

Unsere Arbeit, eine Fortsetzung der V., VIII. und XVI. Abhandlung¹⁾, verfolgt den Abbau beim Erhitzen mit Alkali, um die Beziehung zwischen den beiden Chlorophyllkomponenten festzustellen und die tiefgreifenden Umwandlungen klarzulegen, die in den ersten Phasen des Abbaus stattfinden.

In den Untersuchungen von Willstätter, Pfannenstiel und Fritzsche war schon eine Reihe magnesiumhaltiger und magnesiumfreier Carbonsäuren (die Phylline und Porphyrine) aus Chlorophyll hervorgegangen, worüber das folgende Schema eine Übersicht bot²⁾:



¹⁾ Diese *Annalen* 358, 205 (1907); 371, 33 (1909); 382, 129 (1911).

²⁾ Diese *Annalen* 371, 38 (1909).

Die Endprodukte waren zwei isomere Monocarbonsäuren von der Formel $\text{MgN}_4\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{COOH}$, Pyrrophyllin und Phyllophyllin, die sich nicht ineinander überführen lassen. Pyrrophyllin ist genetisch verknüpft mit den bekannten zweibasischen Phyllinen, während für Phyllophyllin keines von den entsprechenden Zwischenprodukten bekannt war. Nun war nicht etwa, wie man hätte annehmen können, Pyrrophyllin aus der einen Chlorophyllkomponente, Phyllophyllin aus der anderen entstanden, sondern, wie im folgenden gezeigt wird, gehen aus jeder Chlorophyllkomponente beide Monocarbonsäuren hervor, je nach den Bedingungen der Verseifung und des Abbaus.

Eine Erklärung dafür bietet die von Willstätter und Utzinger¹⁾ entwickelte Lactamtheorie der braunen Phase. Bei der Einwirkung von Alkali auf Chlorophyll schlägt die Farbe der Komponente α in Gelb, die der Komponente β in Rot um und verwandelt sich allmählich in Grün zurück; wir nehmen an, daß dabei ein Lactamring geöffnet und ein neuer, ähnlicher geschlossen wird und daß in der Zwischenzeit die komplexe Bindung des Magnesiums unterbrochen ist. Nun kann bei der Verseifung beispielsweise der Chlorophyllkomponente α die Umlactamisierung in verschiedenen Richtungen erfolgen, nämlich beim Übergang in

Chlorophyllin die Lactamgruppe $\text{CO}\gamma$ geschlossen, Carb-



oxyl α und β frei,

in Isochlorophyllin die Lactamgruppe $\text{CO}\alpha$ geschlossen,



Carboxyl γ und β frei werden.

Diese Lactamgruppen verschwinden bei dem Abbau mit Alkali zuerst, weiterhin wird das Carboxyl β verloren. Der Unterschied der eincarboxyligen Phylline beruht also wahrscheinlich auf der Verschiedenheit, d. h. auf den verschiedenen Stellungen der Carboxyle α und γ .

¹⁾ Diese Annalen 382, 138 (1911).

Nachdem derart die Abhängigkeit der Verseifungsprodukte von den Verseifungsbedingungen genau erkannt worden und die als Ausgangsmaterial erforderlichen einheitlichen Chlorophyllkomponenten und einfacheren Chlorophyllide a und b zugänglich geworden sind, konnten die zwei verschiedenen Chlorophylline der a- und die der b-Reihe als Grundlage für den Abbau dienen.

Die rasche Verseifung in der Hitze führt zu Isochlorophyllin a und b; bei dem Eliminieren des Metalls durch Säure entsteht daraus Phytochlorin e und Phyto-rhodin g.

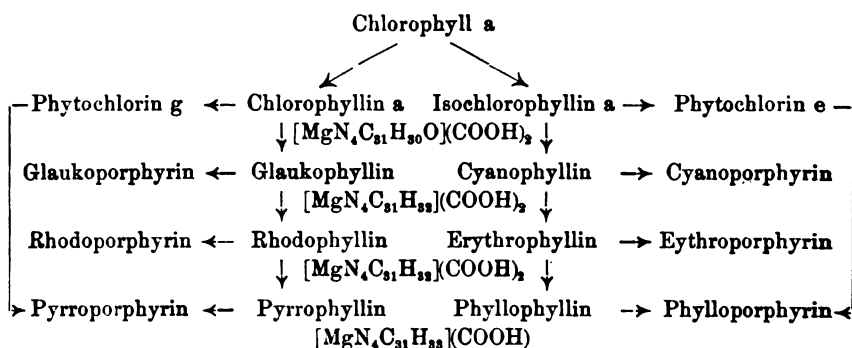
Diese Reihe hat, obwohl gerade aus ihr die wichtigsten magnesiumfreien Chlorophyllderivate hervorgegangen sind, den Namen der Isoverbindungen bekommen müssen, weil sie erst viel später wie die andere Reihe dargestellt werden konnte, nämlich nur durch Verseifen von Chlorophyll in Substanz, nicht von Chlorophylllösungen. Es ist gelungen, Isochlorophyllinkalium a rein zu isolieren, die b-Verbindung haben wir nur in Lösung einheitlich dargestellt und benützt.

Die Verseifung in der Kälte läßt sich so leiten, daß die Chlorophylline a und b entstehen, das erstere rein, während das letztere von beträchtlichen Mengen der Isoverbindung begleitet wird. Erst nach Abschluß der vorliegenden Arbeit haben Willstätter und Stoll eine Methode gefunden, um auch das b-Chlorophyllin einheitlich darzustellen. Diese besteht darin, daß zuerst das Chlorophyll durch Stehen in schwach alkalischer alkoholischer Lösung allomerisiert, d. h. umlactamisiert und darauf in der Kälte möglichst gelinde verseift wird. Dabei ist nur noch die Schwierigkeit zu beachten, daß bei einer so vorsichtigen Verseifung das Chlorophyllin leicht methoxylhaltig bleibt.

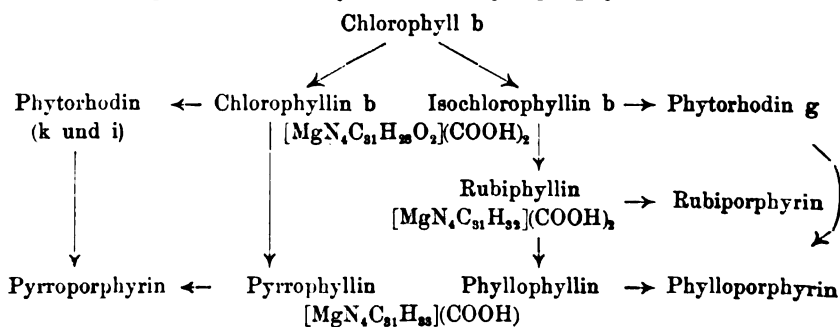
Die Chlorophylline a und b liefern bei der Zersetzung mit Säure schwachbasisches, leicht veränderliches Phytochlorin g und die schwachbasischen Phyto-rhodine k und i.

Beide Reihen von Alkalisalzen sind in Wasser mit chlorophyllgrüner Farbe löslich, die Isoverbindungen wie Chlorophyll fluorescierend, die Chlorophylline hingegen ohne Fluoreszenz. Die freien Chlorophylline sind sehr zersetzlich.

In den beiden aus der Chlorophyllkomponente a hervorgehenden Reihen haben wir den weiteren Abbau ohne Lücke durchgeführt; er ergibt die folgenden zwei- und eincarboxyligen Säuren:



Schwieriger ausführbar war der Abbau der Chlorophylline b, wahrscheinlich weil in diesen noch eine zweite sauerstoffhaltige Gruppe vorhanden ist, die ohne Abspaltung von Kohlensäure reduziert werden muß. Ihre Umwandlung gelingt durch Erhitzen mit konz. methylalkoholischer Kalilauge unter Zusatz von Pyridin; sogar das gegen Alkali sehr unbeständige Phytorhodin g ließ sich bei Gegenwart von Pyridin zu Phylloporphyrin abbauen.



Der enge Zusammenhang zwischen den beiden Chlorophyllkomponenten, den wir trotz der großen Farbenverschiedenheit ihrer bekannten Spaltungsprodukte auf Grund der Analysen angenommen haben, bestätigt sich: Chlorophyllin und Isochlorophyllin b liefern nämlich dieselben Endprodukte Pyrrophyllin und Phyllophyllin wie Chlorophyll a.

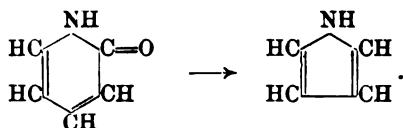
Nur bei einer von zahlreichen beobachteten Zwischenstufen des Abbaues der Chlorophyllkomponente b sind wir verweilt, bei dem roten zweibasischen Phyllin der Isoreihe, das dem Erythrophyllin entspricht und als Rubiphyllin bezeichnet werden soll. Es war von Interesse, an diesem Beispiel zu zeigen, wie bedeutend die Zahl der isomeren Dicarbonsäuren ist, welche sich von der Stammsubstanz $C_{31}H_{38}N_4$ ableiten. Es sind fünf Dicarbonsäuren der Formel $C_{33}H_{38}O_4N_4$ rein dargestellt und anscheinend noch einige weitere beobachtet worden; kein Zweifel, daß der Phyllinkern unsymmetrisch konstituiert ist.

Natürlich stehen diese isomeren Verbindungen einander sehr nahe; für die Unterscheidung und Identifizierung der Porphyrine ist uns eine Methode unentbehrlich, die aus der Bestimmung der Chlorophyllderivate nach Willstätter und Miege hervorgegangen ist, nämlich eine quantitative Bestimmung der Verteilung zwischen Salzsäure und Äther. Auch bei den Porphyrinen aus Hämin wird diese Methode mit großem Nutzen anzuwenden sein.

Hinsichtlich der Bildung der angeführten Phylline bleibt noch eine wichtige Frage zu lösen. Chlorophyllin a z. B., bei dem die Verhältnisse etwas einfacher liegen als bei b, verliert beim Abbau zum Glaukophyllin sehr wahrscheinlich ein Kohlenstoffatom, das mit Sauerstoff verbunden ist. Handelt es sich einfach um eine Kohlensäureabspaltung wie bei den späteren Stufen des Abbaus, der Bildung von Pyrrophyllin aus Rhodophyllin, von Phyllophyllin aus Erythrophyllin? Es ist unwahrscheinlich, weil die

Phytochlorine und Phytorhodine erheblich verschieden sind von allen Porphyrinen, die untereinander große Ähnlichkeit aufweisen. Es ist vielmehr eine tiefergehende Änderung des Moleküls bei dem Übergang der Chlorophylline in die blauen Verbindungen anzunehmen.

Phytochlorin e ist sehr wahrscheinlich ein Lactam. Die Lactamgruppe kann entweder von einem Carboxyl gebildet sein, das einen stickstoffhaltigen Ring substituiert, oder von einem Carboxyl, das selbst Bestandteil eines solchen Ringes ist. Nur mit der zweiten Annahme läßt sich der bedeutende Unterschied zwischen Phytochlorin und Glaukoporphyrin erklären. Bei dem Abbau der Chlorophylline scheint also eine Carbonylgruppe ausgeschaltet und ein Pyrrolring neu gebildet zu werden, etwa nach folgendem nur das Wesentliche des Vorgangs andeutenden Schema:



Experimenteller Teil.

Abbau der Chlorophyllkomponente a.

Isochlorophyllinkalium a.

Willstätter und Utzinger haben zwar durch Verseifen von Rohprodukten der Komponente a in der Hitze fast einheitliche Isochlorophyllinlösungen erhalten, aber es ist nicht gelungen, Isochlorophyllinkalium zu isolieren, solange die reine Chlorophyllkomponente a noch nicht zur Verfügung stand. Das Isokaliumsalz ist in Methylalkohol und besonders in methylalkoholischer Lauge leichter löslich als das durch Verseifung in der Kälte gebildete Chlorophyllinsalz, es läßt sich aber aus wäßriger Lösung aussalzen, wenn man die anfangs übliche Anwendung von Pyridin vermeidet.

Reines Methylchlorophyllid a übergießen wir in

Mengen von 1 g mit 25 ccm siedender konz. methylalkoholischer Kalilauge und erhitzen 5 Minuten zu schwachem Sieden. Es ist sehr schwer, das Verseifungsprodukt methoxylfrei zu gewinnen; um dies zu erreichen, haben wir 2—3 ccm Wasser hinzugefügt und noch einige Minuten gekocht.

Zwei solche Portionen wurden vereinigt und mit Wasser auf 200 ccm verdünnt. In die Lösung tauchten wir ein mit Chlorkalium gefülltes Leinwandbeutelchen so lange ein, bis alles Isochlorophyllinsalz in großen, hellgrünen Flocken gefällt und die Flüssigkeit fast entfärbt war. Wir dekantierten die Mutterlauge und sammelten das Produkt mit etwas Talk. Hieraus ist nach dem Trocknen und Pulverisieren die Kaliumverbindung mit 200 ccm siedendem Holzgeist ausgezogen worden. Die blaue, stark fluorescierende Lösung engten wir rasch im Vakuum auf 10 ccm ein, versetzten sie mit 100 ccm absolutem Äthylalkohol und konzentrierten zur vollständigen Entfernung des Methylalkohols die Flüssigkeit auf das halbe Volumen. Bei zweistündigem Stehen in der Kältemischung schied sich das Kaliumsalz dunkelblau, grobkörnig, fast in seiner ganzen Menge aus (1,8 g). Es enthielt noch etwas anorganische Beimischung und war erst nach nochmaligem Umfällen aus Methyl- mit Äthylalkohol chlorfrei. Wir schüttelten die Substanz in der Kälte mit 100 ccm Holzgeist an und ließen dabei einen Anteil von etwa 0,2 g ungelöst. Die Lösung ist wieder unter vermindertem Druck stark eingedampft und mit 100 ccm Äthylalkohol versetzt worden; dann schied sich beim Stehen im Kühlraum 0,9 g schönes Isochlorophyllinsalz als dunkelblaues Pulver ab; deutliche Krystallstruktur zeigte es unter dem Mikroskop nicht. Fein zerrieben ist das Salz heller, der Strich hellgrün.

Das Isosalz ist in Methylalkohol ziemlich leicht löslich mit ähnlich grünblauer Chlorophyllfarbe, wie sie dem Chlorophyllkalium eigen ist. Unterscheidend ist die lebhaftere Fluoreszenz der Isoverbindung, die der

Chlorophyllinlösung gänzlich fehlt. In Äthylalkohol und in anderen organischen Solvenzien ist das neue Kaliumsalz heiß wie kalt schwer löslich, in Wasser leicht, die Lösung zeigt süßlichen Geschmack.

Die alkalische Flüssigkeit nach der Verseifung gab beim Ansäuern Phytochlorin e und daneben nur ein klein wenig schwach basisches Chlorin. Die Richtung der Hydrolyse, welche in der Kälte überwiegt, ist bei höherer Temperatur sehr stark zurückgedrängt, aber nicht ganz und gar ausgeschaltet. Da das Chlorophyllinkalium sich schwerer löst als das Isomere, so wird es bei den Reinigungsoperationen etwas angereichert; bei der Spaltung von isoliertem Isosalz wird daher das Phytochlorin e von etwa 5 Proz. schwach basischem Chlorin begleitet.

Das Kaliumsalz ist für die Analyse nach dem Trocknen im Exsiccator zur Konstanz im Hochvakuum auf 105° erhitzt worden, wobei noch ein Gewichtsverlust von 4,2 Proz. erfolgte.

Das erste Analysenpräparat entstammt einem Versuchsversuch, bei dem die Verseifung noch ohne Wasserzusatz vorgenommen und etwas weniger vollständig war. Für die Bestimmung II ist das Kaliumcarbonat aus der Asche herausgelöst und in Sulfat verwandelt, die Magnesia durch Wägung des unlöslichen Anteils bestimmt worden.

Erste Darstellung.

I. 0,2587 g gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0,0032 g AgJ.

Zweite Darstellung.

II. 0,2528 g gaben 0,0129 MgO und 0,0929 K₂SO₄.

III. 0,2820 g „ 14,9 ccm $\frac{N}{10}$ -NH₃ (nach Kjeldahl).

IV. 0,2604 g gaben 0,0009 AgJ (nach Zeisel.)

	Ber. für	Gef.			
	C ₃₄ H ₂₁ O ₈ N ₄ MgK ₃	I	II	III	IV
N	7,64	—	—	7,40	—
Mg	3,32	—	3,08	—	—
K	16,00	—	16,49	—	—
OCH ₃	0	0,16	—	—	0,05

Cyanophyllin und Cyanoporphyrin.

Die verschiedenen Stufen des Isochlorophyllinabbaus werden glatter und bei niedrigerer Temperatur erreicht, wenn wir die Einwirkung der methylalkoholischen Kalilauge bei Gegenwart einer bedeutenden Menge von Pyridin erfolgen lassen. So entsteht aus dem Produkt der heißen Verseifung beim Erhitzen mit der dreifachen Menge Pyridin und der zehnfachen von methylalkoholischer Lauge bei 150—155° in 4—5 Stunden einheitliches Cyanophyllinsalz; die Behandlung wurde im Autoklaven mit silbernem Einsatzgefäß vorgenommen.

Die alkalische Flüssigkeit war schon vor dem Erhitzen tiefblau; die prächtig blaue Farbe und die starke Fluorescenz der alkalischen Masse nach dem Erhitzen verriet also noch nicht die eingetretene Veränderung. Wenn man aber jetzt eine Probe mit Äther überschichtet und stark ansäuert, so geht anstatt des olivgrünen Phytochlorins ein neues und einheitliches Porphyrin mit blautichig roter Farbe in den Äther über.

Das Cyanophyllinkalium ist in alkoholischer Kalilauge und auch in Wasser leicht löslich und läßt sich nur schwierig abscheiden; wir haben es mit Kochsalzlösung gefällt und es als eine zäh am Filter haftende Masse erhalten. Bei vorsichtigem Isolieren des freien Phyllins durch saures Phosphat bei Gegenwart von Äther entsteht eine wunderbar blaue, intensiv fluorescierende Lösung. Das Isomere des Glaukophyllins ist so unbeständig, daß seine frisch bereitete, verdünnte Lösung schon beim Stehen und immer beim Eindampfen trüb und grau wird und schwarzes, körniges Magnesiumsalz, in der Hauptsache Cyanophyllinmagnesium, ausscheidet, während die Mutterlauge durch ihren Gehalt an zugleich gebildetem Cyanoporphyrin immer rotstichiger wird. Nur schwierig beobachtet man die spindelförmigen Krystalle des Cyanophyllins selbst, die in der Durchsicht unter dem Mikroskop grün erscheinen; sie sind in Äther leicht löslich.

Um das Vorliegen der magnesiumhaltigen komplexen

Säure analytisch zu bestätigen (eine Analyse der aus Phytchlorin mit Magnesia und Alkali gewonnenen Substanz ist in der vorigen Abhandlung¹⁾ mitgeteilt worden), fällten wir eine frisch bereitete konz. Lösung mit Petroläther und trockneten den flockigen Niederschlag, welcher sich übrigens infolge der beginnenden Zersetzung nur mehr unvollständig in Äther löst, im Hochvakuum zur Konstanz.

0,2526 g gaben 0,0170 g Asche (MgO).

Ber. für $C_{33}H_{34}O_4N_4Mg$		Gef.
Mg	4,24	4,06

Das Cyanophyllin ist eine schwächere Säure als Glaukophyllin. Im Gegensatz zu diesem wird es von 0,003 prozentigem Ammoniak nicht aus Äther extrahiert, während zehnmal stärkeres Ammoniak beide Säuren aufnimmt. Noch schwächer sauer ist das Erythrophyllin; eine 0,2—0,3 prozentige Dinatriumphosphatlösung entzieht zwar noch Cyanophyllin seiner Ätherlösung, aber nicht Erythrophyllin.

Die Lösung von Cyanophyllin in verdünnten Alkalien ist stark rotstichig blau. Das Phyllin läßt sich aus der alkalischen Lösung in Äther nur unter Zusatz von Alkohol überführen, da ohne diesen die Hauptmenge der Substanz schon von primärem Phosphat gespalten wird.

Das Cyanophyllin zeigt die gleiche Eigentümlichkeit wie Glaukophyllin²⁾: je mehr Operationen man mit ihm vornimmt, destomehr rotstichig wird die Farbe seiner Lösung, während sich das zugehörige Porphyrin dabei nicht oder in geringem Maße verändert; seine verdünnt-salzsauere Lösung behält ihren schön blauen Ton.

Bei der Spaltung dieses Phyllins mit starker Salzsäure entsteht die nur wenig blaustichig grüne Lösung des Cyanoporphyrins. Beim Verdünnen mit Wasser wird diese immer blauer, so daß die Lösung in 20 prozentiger Säure blaugrün, die in 4 prozentiger aber rein blau ist.

¹⁾ Diese Annalen **396**, 186 (1913).

²⁾ Diese Annalen **371**, 67 u. 107 (1909).

Eine Ätherlösung des Porphyrins gibt an 0,5 prozentige Salzsäure nichts ab und sie färbt 1 prozentige schwach an; die Salzsäurezahl ist 4.

Durch Verdünnen und annäherndes Neutralisieren kann man das Cyanoporphyrin in Äther überführen; die Lösung ist bläulich rot. Die Substanz ist in Äther etwas reichlicher löslich als die meisten anderen Porphyrine, wenigstens scheidet die Lösung erst nach starkem Einengen eine Krystallisation ab. Einmal krystallisiert, ist das Cyanoporphyrin aber auch in trockenem wie in feuchtem Äther unlöslich und in Alkohol kalt unlöslich, beim Kochen ein wenig löslich. Es läßt sich gut aus Eisessig umkrystallisieren und bildet lange, seiden-glänzende rotbraune Nadeln.

Das Pulver löst sich in 10 prozentiger Salzsäure nur bei Zusatz von Äther reichlich, in 20 prozentiger auch ohne Äther beim Anreiben. Von wasserfreier Ameisensäure wird es leicht aufgenommen und gibt eine rötlich blaue, in dünner Schicht rein blaue Lösung. Verdünnte Natronlauge löst die Substanz leicht mit der braunroten Farbe der Porphyrinalkalisalze, auch verdünntes Ammoniak extrahiert sie mit brauner Farbe aus der Ätherlösung.

Von großem Nutzen war uns in der vorliegenden und in der folgenden Arbeit bei einer Reihe schwer zugänglicher Substanzen die Anwendung der von F. Pregl geschaffenen Methoden der Mikroanalyse; wir sind Hrn. Prof. Pregl für viele freundliche Hilfe bei ihrer Einführung sehr zu Dank verpflichtet.

- I. 0,00580 g gaben 0,01492 CO₂ und 0,00320 H₂O (nach Pregl).
 II. 0,00813 g „ 0,784 ccm Stickgas bei 24° u. 727 mm Druck
 (nach Pregl).

	Ber. für	Gef. ¹⁾	
	C ₃₃ H ₃₆ O ₄ N ₄	I	II
C	71,70	71,3	—
H	6,57	6,3	—
N	10,17	—	10,6

¹⁾ Die Substanz enthielt etwas Asche, die angeführten Zahlen sind auf aschefreie Substanz umgerechnet.

Erythrophyllin.

Für die Gewinnung des Erythrophyllins war die Chlorophyllkomponente a (Phytylchlorophyllid) unser Ausgangsmaterial. Wir haben sie in Portionen von 1 g mit 3 ccm Pyridin verdünnt und mit 10 ccm methylalkoholischer Kalilauge der heißen Verseifung unterworfen und die gebildete alkalische Masse im Silbertiegel im Einschlußrohr 5 Stunden auf 175—180° erhitzt. Diese Temperatur muß genau eingehalten werden, weil bei Temperaturschwankungen anstatt des einheitlichen Reaktionsproduktes schwierig zu trennende Gemische der verschiedenen Phylline auftreten; es empfiehlt sich auch, das genau ausprobierte Verhältnis von Substanz zu Pyridin und zur Kalilauge einzuhalten.

Nach dem Erhitzen untersuchen wir in einer Probe, ob einheitliches Erythrophyllin vorliegt. Dieses geht beim Ansäuern mit Mononatriumphosphat kirschrot in Äther. Nach der Spaltung mit Säure gibt die ätherische Porphyrinlösung an 2 prozentige Salzsäure nichts ab, sondern läßt die Substanz als Häutchen an der Gefäßwand auskrystallisieren. Ein Gehalt an Cyanophyllin wird durch die mehr blautichig rote Nuance des Phyllins und Porphyrins in Äther angezeigt und durch die beträchtliche Blaufärbung der 2 prozentigen Säure beim Prüfen des Porphyrins. Eine Beimischung von Phylloporphyrin verrät sich leicht beim Fraktionieren des Porphyrins mit Salzsäure. Ein wenig Cyanophyllin ist leicht zu beseitigen; enthält aber die Schmelze noch viel von der blauen Verbindung, so erhitzt man am besten nochmals im geschlossenen Rohr.

Zur Isolierung des Erythrophyllins fällen wir den Farbstoff durch Verdünnen der alkalischen Masse mit Wasser als Kaliumsalz aus. Dasselbe ist in Wasser sehr schwer löslich und gut filtrierbar. Ein wenig beigemengtes Cyanophyllin bleibt dabei vollständig in der Mutterlauge. Die Ausbeute an rohem Erythrophyllin-

kalium betrug gewöhnlich 0,6 g aus 1 g Phyttylchlorophyllid.

Um die freie Säure zu erhalten, vereinigt man zweckmäßig die Ausbeute von mehreren Versuchen. Wir lösten 2,5 g Kaliumsalz in Sprit, indem wir es feingepulvert damit verrieben. Dann brachten wir das Phyllin durch Ansäuern mit primärem Phosphat in 4 Liter fettfreien Äther und entfernten durch häufiges Waschen mit viel Wasser den Alkohol vollständig. Die schönrote Ätherlösung erforderte keine weitere Reinigung als durch Krystallisation. Nach dem Einengen auf 60 ccm schied sich eine kleine Menge zersetzten Produktes ab, wovon abfiltriert wurde, dann nach dem Konzentrieren bis auf 20 ccm erfolgte eine reichliche Krystallisation von schönem Erythrophyllin (1,2 g). Die Mutterlauge ist auf das Porphyrin verarbeitet worden und lieferte davon 0,5 g.

Da die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge nicht leicht so zu leiten ist, daß Erythrophyllin in einheitlichem Zustand entsteht, so ist es von Interesse, Gemische von Cyano-, Erythro- und Phyllophyllin trennen zu können. Aus der ätherischen Lösung wird von den dreien durch 0,2 prozentiges Dinatriumphosphat nur die stärkste Säure extrahiert, nämlich das blaue Phyllin. Die zwei zurückbleibenden Säuren verhalten sich gegen Basen recht verschieden; etwas konz. Dinatriumphosphat oder nicht zu verdünntes Ammoniak z. B. fällen Erythrophyllinsalz aus, während die Phyllophyllinsalze klar gelöst im Äther hinterbleiben.

Das Erythrophyllin krystallisiert aus Äther in spitzen rhombenförmigen Täfelchen, die spindelförmig abgerundet sind. Einmal auskrystallisiert, ist die Substanz in Äther nur noch wenig löslich, in wasserhaltigem anscheinend etwas leichter als in trockenem. Während vor der Krystallisation die Ätherlösung kirschrot war, allerdings viel weniger blaustichig als diejenige von Rhodophyllin, geben die Krystalle eine rein rote, fluores-

cierende ätherische Lösung, ganz ohne blauen Ton. Nach dem Trocknen im Hochvakuum, wobei gebundener Äther abgegeben wird, ist das Erythrophyllin in Äther ganz unlöslich. In Aceton und absolutem Alkohol löst es sich leicht, gleichfalls rein rot, weniger leicht in Methylalkohol, fast gar nicht in Chloroform, hingegen spielend in Pyridin.

Von Rhodophyllin unterscheidet sich Erythrophyllin durch seine schwächer saueren Eigenschaften. Es färbt 0,3 prozentiges Dinatriumphosphat kaum an, während dieses Rhodophyllin dem Äther entzieht. Erst 0,5 prozentiges Dinatriumphosphat nimmt Erythrophyllin deutlich auf und 1 prozentiges extrahiert dasselbe vollständig. 0,001 prozentige Kalilauge reagiert weder mit der ätherischen Lösung von Rhodo- noch von Erythrophyllin; 0,01 prozentige extrahiert das erstere vollkommen und das letztere gar nicht. 0,1 prozentiges KOH endlich fällt Erythrophyllinkalium aus, während es Rhodophyllin mit braunroter Farbe löst. Das Verhalten gegen Ammoniak ist ähnlich; $\frac{2}{10}$ -Ammoniak extrahiert Rhodophyllin und fällt Erythrophyllin nur teilweise aus. Durch Ammoniakgas wird die trockne Ätherlösung von Rhodophyllin gefällt, Erythrophyllin bleibt als Ammonsalz mit gelbroter Farbe gelöst. Verdünntes Kalkwasser fällt Rhodophyllin aus Äther, hingegen nicht Erythrophyllin.

Das im Vakuumexsiccator getrocknete Erythrophyllin wurde bei 105° unter 0,01 mm Druck sehr langsam gewichtskonstant (1 g in 150 Stunden) und verlor dabei 11,6 Proz.

- I. 0,1755 g gaben 0,4452 CO₂ u. 0,0967 H₂O u. 0,0116 g Asche.
 II. 0,1409 g „ 0,3576 CO₂ u. 0,0784 H₂O u. 0,00095 g „
 III. 0,1519 g „ 10,68 ccm $\frac{2}{10}$ -NH₃ (nach Kjeldahl).
 IV. 0,1764 g „ beim Veraschen 0,0122 MgO.

	Ber. für	Gef.			
	C ₂₂ H ₂₄ O ₄ N ₂ Mg	I	II	III	IV
C	68,90	69,18	69,22	—	—
H	5,96	6,17	6,23	—	—
N	9,77	—	—	9,85	—
Mg	4,24	[3,99]	[4,07]	—	4,17

Beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 200—210° spaltet Erythrophyllin ein Mol Kohlensäure ab und liefert *Phyllophyllin*. Man kann dieses daher glatt gewinnen, wenn man bei dem Abbau des Isochlorophyllins um 25—30° über die Temperatur der Erythrophyllinstufe hinausgeht. Das Phyllophyllin stimmt in den Eigenschaften seiner Salze, namentlich des in Chloroform leicht löslichen Kalksalzes mit den Angaben von Willstätter und Fritzsche¹⁾ überein.

Erythrophyllindimethylester. Aus dem Kaliumsalz erhielten wir den Ester nach dem Verfahren von Willstätter und Fritzsche²⁾ für den Rhodophyllinester.

Die in Methylalkohol leicht, in Wasser nicht lösliche Kaliumverbindung fällten wir aus der Lösung von 0,5 g Erythrophyllin in 10 ccm methylalkoholischer Kalilauge durch Zusatz von 100 ccm Wasser aus und verrieben das getrocknete und feingepulverte Salz mit vollkommen neutral reagierendem Dimethylsulfat. Nach Verjagen des Methylsulfates im Hochvakuum fügten wir etwas festes Ammoncarbonat hinzu und erhielten aus dem Salzbrei durch Ausziehen mit Äther eine Lösung, die nicht mehr mit Alkalien reagierte. Beim Konzentrieren kristallisierte der Ester (0,3 g) in langen roten Prismen.

Die Krystalle sind in Äther nur schwierig, in Methylalkohol nur beim Sieden etwas löslich, reichlicher in heißem Äthylalkohol. Durch Aufnehmen mit Pyridin, Verdünnen mit Äther und Herauswaschen des Pyridins mit sehr verdünnter Salzsäure erhält man eine schwach blautichig rote, schön fluorescierende Ätherlösung.

I. 0,0996 g gaben beim Veraschen 0,0063 MgO.

II. 0,1560 g „ bei der Methoxylbestimmung 0,1211 AgJ.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{35}H_{38}O_4N_4Mg$	I	II
Mg	4,04	3,32	—
$2OCH_3$	10,30	—	10,25

¹⁾ Diese *Annalen* 371, 84 (1909).

²⁾ Diese *Annalen* 371, 71 (1909).

Erythroporphyrin.

Das Porphyrin gewinnen wir aus dem einheitlichen Erythrophyllin, indem wir es (0,5 g) feingepulvert in konz. Salzsäure (100 ccm) eintragen, die zuvor mit etwas Äther versetzt worden ist. Aus der klaren roten Lösung wird die gebildete magnesiumfreie Säure extrahiert, indem man 10 Liter Äther und 1 Liter Alkohol zufügt und mit Wasser verdünnt. Die große Äthermenge und der Alkoholzusatz sind nicht zu vermeiden, weil sonst ein Teil des Porphyrins schon beim Überführen in den Äther ausfällt. Die hellrote Ätherlösung kann nur bei vorsichtigem Durchfließenlassen von Wasser befreit werden vom Alkohol, ohne daß schon die Krystallisation erfolgt. Auch beim Filtrieren fällt leicht schon ein Teil aus. Bei nur mäßigem Einengen krystallisiert aus dem Äther in schönen, seidenglänzenden Prismen das Erythroporphyrin fast quantitativ, so daß das Filtrat nur eine schwach rötliche Farbe zeigt.

Für diese Substanz eignet sich zur Bestimmung der basischen Eigenschaften und zur Fraktionierung nach der Methode von Willstätter und Mieg nur die Form ihres Esters, weil das Chlorhydrat des freien Porphyrins in verdünnter Salzsäure ganz unlöslich ist. Aber auf diese Eigenschaft kann man eine Trennung von Erythro- und Phylloporphyrin gründen. Wenn man ihre Ätherlösung mit 20 prozentiger Salzsäure durchschüttelt, so entsteht eine bläulich rote Porphyrinlösung, die beim Verdünnen auf einen Gehalt von 2 Proz. Chlorwasserstoff das Erythroporphyrinchlorhydrat in hellroten spitzen Nadeln ausscheidet, frei von Phylloporphyrin.

Erythroporphyrin ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, nur in Pyridin und in Säuren löst es sich; 10 prozentige Salzsäure nimmt noch nichts von der gepulverten Substanz auf, auch nicht bei Zusatz von Äther, ätherhaltige 20 prozentige Salzsäure löst das Porphyrin leicht mit prächtig roter Farbe und blauem Tingieren. Die saueren Lösungen von Rhodoporphyrin

sind viel mehr blaustichig, verglichen mit denen von Erythroporphyrin geradezu violett.

Wie bei Rhodo- und Erythrophyllin, zeigt sich ein Unterschied in den saueren Eigenschaften zwischen den zugehörigen Porphyrinen: Die Erythroverbindung nimmt im Ammoniakstrom 2 Mole NH_3 auf (gef. 5,83, ber. 6,18 Proz.), die sie im evakuierten Exsiccator rasch wieder verliert. Bei Rhodoporphyrin finden wir zwar dieselbe Zunahme in Ammoniakatmosphäre (gef. 6,30 Proz.), aber im Vakuum der Wasserstrahlpumpe wird nur 1 Mol NH_3 durch Dissoziation abgegeben (gewichtskonstant mit einer Zunahme gegenüber dem Anfangszustand um 3,09 und 3,15 Proz., ber. für 1 NH_3 3,15 Proz.); erst im Hochvakuum tritt äußerst langsam weitere Dissoziation ein.

Das Erythroporphyrin erleidet unter 0,01 mm Druck bei 105° nur eine geringe Gewichtsabnahme.

I. 0,1197 g gaben 0,3140 CO_2 und 0,0715 H_2O .

II. 0,00631 g „ 0,598 ccm Stickgas bei 25° u. 724 mm Druck (nach Pregl).

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4$	I	II
C	71,70	71,54	—
H	6,57	6,68	—
N	10,17	—	10,34

Erythroporphyrindimethylester. Bei der Einwirkung methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure wird das Porphyrin verestert und es ändert dabei seine Eigenschaften sehr. Das Chlorhydrat des Esters ist in Salzsäure leicht löslich, die Salzsäurezahl ist 6 bis 7.

Die Farbe der ätherischen Lösung ist leuchtend rot; beim Konzentrieren krystallisiert der Ester in langen, gerade abgeschnittenen Prismen, die in dünner Schicht braun, in dicker rotbraun in der Durchsicht erscheinen. Die krystallisierte Substanz ist in Äther etwas löslich und in Chloroform leicht löslich, in Aceton und Holzgeist schwer, in Äthylalkohol nur beim Kochen ein wenig löslich.

I. 0,009510 g gaben 0,843 ccm Stickgas bei 24° u. 725 mm Druck
(nach Pregl).

II. 0,1091 g gaben 0,0892 AgJ (nach Zeisel).

	Ber. für	Gef.	
	$C_{35}H_{40}O_4N_4$	I	II
N	9,66	9,72	—
2OCH ₃	10,69	—	10,80

Abbau der Chlorophyllkomponente b.

Reihe des b-Isochlorophyllins.

Rubiphyllin.

Für den Abbau der Komponente b zu zwei- und einbasischen Phyllinen war unser Ausgangsprodukt das nach Willstätter und Stoll aus Blättern von *Heracleum* und *Stachys* dargestellte reine Methylchlorophyllid b. Wir verseiften es folgendermaßen zum Isochlorophyllin: 0,3 bis 0,8 g Chlorophyllid, gelöst in 1—2,5 ccm Pyridin, trugen wir in 3—8 ccm siedende methylalkoholische Kalilauge ein und erhitzen es zur vollständigen Verseifung noch 5 Minuten über einer kleinen Flamme, ohne stark einzukochen. Das gebildete Kaliumsalz haben wir nicht isoliert, aber jedesmal mittels der „Spaltungsprobe“ durch den Nachweis der Reinheit des Phytorhodins g festgestellt, daß die Verseifung einheitliche iso-Verbindung geliefert hat.

Die intensiv blutrot fluorescierende alkalische Lösung wurde in ein silbernes Reagierrohr von 25 ccm Inhalt gegossen und im aufrecht stehenden Einschlußrohr im Ölbad erhitzt, dessen Temperatur wir genau regulierten. Nach drei- bis vierstündigem Erhitzen auf über 140°, am besten auf 150—155° gab der Rohrinhalt bei der Spaltung mit Säure kein Phytorhodin g mehr. Es war ein Phyllin gebildet, das in alkoholischer Lange blaue Farbe und starke Fluoreszenz zeigt und in ätherischer Lösung grün ist; $\frac{1}{4}$ prozentiges Dinatriumphosphat extrahiert die Verbindung quantitativ aus dem Äther, in $\frac{2}{10}$ -Ammoniak geht sie mit blaugrüner Farbe. Dieses Phyllin zeigt ebenso große Zersetzlichkeit wie Cyanophyllin. Durch

Austritt des Magnesiums verwandelt es sich in ein Porphyrin, das aus seiner roten ätherischen Lösung reichlich von 3prozentiger Salzsäure mit tief blaugrüner Farbe aufgenommen wird.

Schöner und beständiger ist die nächste Stufe des Abbaus, welche bei der Behandlung mit der konz. methylalkoholischen Lauge durch Steigerung der Temperatur auf 165—170° erreicht wird. Die Alkalimenge muß dafür vermehrt werden. Wir haben zum Verseifungsprodukt aus 0,7 g Chlorophyllid mit 2 ccm Pyridin und 7 ccm Lauge noch weitere 10 ccm methylalkoholische Kalilauge hinzugefügt und im Silbertiegel 3 Stunden auf 165—170° erhitzt. Bei größerer Chlorophyllkonzentration, längerem oder nur ein wenig höherem Erhitzen schreitet die Reaktion zur Bildung des eincarboxyigen Phyllins weiter.

Zur Isolierung des Rubiphyllins verdünnen wir den Rohrinhalt mit dem gleichen Volumen Wasser; das Kaliumsalz scheidet sich aus der stark alkalischen Flüssigkeit ab, während etwas noch vorhandenes Salz des grünen Phyllins in der Mutterlauge gelöst bleibt. Ist diese aber nicht blau, sondern noch beträchtlich rot gefärbt, so vervollständigt man die Ausflockung des Rubiphyllinkaliums durch Schütteln mit Äther, an dessen Schichtgrenze sich das Salz ansammelt oder durch Ausalzen mit Chlorkalium. Das nach dem Trocknen blaviolett glänzende Rubiphyllinsalz wird in wenig Alkohol gelöst und durch Eingießen in 200 ccm Äther feinflockig suspendiert. Es gelingt dann beim Ansäuern mit Mononatriumphosphat das freie Phyllin ohne Abscheidung schwer löslicher Flocken glatt in den Äther zu bringen. Aus diesem wird der Alkohol durch wiederholtes Waschen mit im ganzen etwa 10 Liter Wasser gewaschen, wobei man durch Nachfüllen von alkoholfreiem Äther das Volumen der Lösung konstant hält. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat gab die Lösung bei raschem Abdestillieren bis auf einen oder höchstens zwei Kubikzentimeter einen Krystallbrei von 0,5 g reinem Rubiphyllin.

Häufig war dem Rohprodukt von Rubiphyllinsalz schon etwas Phyllophyllinkalium beigemischt, das ihm eine mehr rotviolette Farbe gab. In solchen Fällen haben wir die beiden Phylline durch Behandeln ihrer ätherischen Lösung mit 0,03 prozentigem Ammoniak getrennt. Bei zwei- bis dreimaligem Anschütteln war alles Rubiphyllin ohne Flockenbildung in eine tiefrote ammoniakalische Lösung übergeführt und das mit so verdünntem Ammoniak nicht reagierende Phyllophyllin im Äther hinterblieben. Aus dem Ammonsalz ist mit primärem Phosphat und Äther wieder freies Rubiphyllin isoliert worden.

Auch aus den magnesiumfreien Verbindungen der b-Reihe läßt sich das Rubiphyllin nach der Methode von Willstätter und Forsén mit Magnesia und Alkali gewinnen und es wird dadurch leichter zugänglich.

1,5 g Methylphäophorbid (Phytorhodin g wäre ebenso gut anwendbar) wurden in 4,5 ccm Pyridin gelöst und in 15 ccm siedende methylalkoholische Kalilauge eingetragen. Nach vollendeter Verseifung spülten wir die Lösung mit weiteren 7 ccm Lauge in den Silbertiegel und erhitzen unter Zusatz von 1,5 g MgO im Rohr 6 Stunden lang auf die Temperatur der Rubiphyllinphase, 165—170°. Aus dem mit wenig Wasser ausgefällten violettglänzenden Kaliumsalz frei gemacht, enthielt das Rubiphyllin ein gelbes Nebenprodukt als schwer zu beseitigende, beträchtliche Beimischung; nur das Rubiporphyrin läßt sich davon leicht trennen, da der Begleiter beim Verdünnen der salzsauerer Lösung ausfällt. Die Bildung des Nebenproduktes wird fast ganz vermieden, wenn der Zusatz von Pyridin bei der Darstellung unterbleibt. Wir trugen 2 g Methylphäophorbid b nach und nach in 20 ccm siedendes methylalkoholisches Ätzkali ein und erhitzen mit 2 g MgO im Einschlußgefäß 3½ Stunden lang auf 170°. Das Phyllin ist durch Überführen aus Äther in 0,03 prozentiges Ammoniak gereinigt worden. Die Ausbeute betrug aus 7 g Phäophorbid im

ganzen 1,9 g, sie erreichte aber beim Verarbeiten von nur 1 g die Hälfte der Ausgangssubstanz.

Wir haben die Substanz im Hochvakuum zur Konstanz getrocknet und die Analysen nach den Methoden von Pregl ausgeführt.

- I. 0,00383 g gaben 0,00964 CO₂ und 0,00207 H₂O.
 II. 0,00845 g „ 0,02140 CO₂ „ 0,00478 H₂O.
 III. 0,00762 g „ 0,01918 CO₂ „ 0,00420 H₂O.
 IV. 0,01049 g „ 0,95 ccm Stickgas bei 24° u. 726 mm Druck.
 V. 0,00624 g „ 0,58 ccm „ „ 23° „ 730 mm „ „
 VI. 0,01755 g „ 0,00128 g Asche (MgO).

	Ber. für	Gef.					
	C ₅₅ H ₈₈ O ₄ N ₄ Mg	I	II	III	IV	V	VI
C	68,90	68,65	69,07	68,65	—	—	—
H	5,96	6,02	6,33	6,16	—	—	—
N	9,77	—	—	—	9,54	9,74	—
Mg	4,24	—	—	—	—	—	4,37

Das Rubiphyllin ist bei seiner Isolierung in Äther sehr leicht löslich und krystallisiert sehr schwer; nach dem Umkrystallisieren ist es aber unlöslich in Äther; in Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. Es bildet scharf begrenzte dreieckige Blättchen, seltener Rhomben, sein Krystallpulver ist blauschwarz. Die Ätherlösung erinnert in ihrer violettstichig roten Farbe an Phytorhodin g, tingiert aber nicht grünlich und unterscheidet sich davon durch ihre starke Fluoreszenz. In Pyridin, worin es sich sehr leicht löst, zeigt Rubiphyllin gelbstichig rote Farbe, während Rhodophyllin darin blaustichig rot ist. In den meisten Farberscheinungen steht indessen Rubiphyllin dem Rhodophyllin nahe, in der Basizität des Porphyrins hingegen der Erythroverbindung.

Eisessig löst Rubiphyllin mit dunkelroter Farbe und läßt die Krystalle des Porphyrins ausfallen; konz. Schwefelsäure löst blaustichig rot.

Aus seiner Ätherlösung wird das Phyllin, das schwächer sauer ist als seine Isomeren, erst von einprozentigem Dinatriumphosphat sofort mit intensiv roter Farbe extrahiert, aber nicht von 0,5 prozentigem (Unterschied von Erythro- und Rhodophyllin); 0,1 bis 0,03 n-Ammoniak

entzieht das Phyllin leicht dem Äther, 0,01 normales nicht mehr, während es Rhodophyllin noch sehr gut extrahiert. Von trockenem Ammoniakgas wird die ätherische Rubiphyllinlösung getrübt und nach kurzem Stehen fällt das Ammonsalz in Flocken aus (Unterschied von Erythrophyllin).

Das Dikaliumsalz fällt in Flocken aus, wenn man Rubiphyllin in wenig warmer holzgeistiger Kalilauge löst (1 g in 0,7—1,4 ccm) und mit dem halben Volum Wasser verdünnt; nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen ist es ein violettees Pulver (0,8 g).

0,2089 g gaben 0,0563 K_2SO_4 und 0,0126 MgO.

Ber. für $C_{35}H_{38}O_4N_4MgK_2$		Gef.
Mg	3,74	3,64
K	12,02	12,10

Rubiphyllindimethylester. Die Darstellung gelingt nur mit ganz reinem Kaliumsalz und mit neutral reagierendem Dimethylsulfat; verreibt man diese unter leichtem Erwärmen, so tritt plötzlich Verflüssigung ein und dann Erstarren zu einer krystallinischen Masse. Die blaurote, stark fluorescierende ätherische Lösung des Esters schied beim Einengen auf 2—3 ccm mit einem Male die olivbraunen schiefen Prismen des Esters ab (0,5 g aus 0,8 g Kaliumsalz). Nach der Krystallisation aus trockenem Äther ist er schwer löslich und läßt sich nur mit Hilfe von Alkohol leicht in Äther überführen, beim Umkrystallisieren aus feuchtem Äther wird er in leicht löslicher Form erhalten.

Der Ester zeigt keinen Schmelzpunkt, er beginnt von 245° an zu sintern.

I. 0,00378 g gaben 0,3136 ccm Stickgas bei 21° und 720 mm Druck.

II. 0,1862 g „ 0,1422 AgJ.

III. 0,045875 g „ 0,003127 g Asche (MgO).

Ber. für $C_{35}H_{38}O_4N_4Mg$		Gef.		
		I	II	III
N	9,30	9,18	—	—
2 OCH ₃	10,30	—	10,09	—
Mg	4,04	—	—	4,11

Rubiporphyrin.

Das bei der Gewinnung von Rubiphyllin erhaltene rohe Kaliumsalz (0,5 g) löste man in 20 prozentiger Salzsäure und führte das dabei gebildete Porphyrin durch Verdünnen der Säure in viel Äther (4 Liter) über; dabei fallen leicht Flocken aus, die erst bei Zusatz von Alkohol in Äther mit übergehen. Der Äther läßt sich von etwas beigemischter Monocarbonsäure durch dreimaliges Ausziehen mit 3 prozentiger Salzsäure befreien; dann wurde mit viel destilliertem Wasser gewaschen. Bei mäßigem Einengen fällt das Rubiporphyrin in schönen rhombenförmigen und oft in gerundeten, linsenförmigen Krystallblättchen aus (0,3 g). Das Krystallpulver ist glänzend braunrot, die Blättchen in der Durchsicht unter dem Mikroskop olivbraun.

Die Substanz wird im Vakuum mit einem geringfügigen Gewichtsverlust schnell konstant.

I. 0,1101 g gaben 0,2877 CO₂ und 0,0632 H₂O.

II. 0,00946 g „ 0,02478 CO₂ „ 0,00532 H₂O (nach Pregl;
mit Korrektur für etwas Asche).

	Ber. für C ₃₃ H ₂₆ O ₄ N ₄	Gef.	
		I	II
C	71,70	71,26	71,44
H	6,57	6,31	6,29

Das Rubiporphyrin ist wie Erythro- und Rhodoporphyrin in Alkohol, Benzol und Chloroform unlöslich, auch in kaltem Eisessig, schwer löslich in heißem. Bei Zufügen von etwas alkoholischem Kali löst es sich gelbstichig rot in Alkohol, doch fällt bald das Kaliumsalz in dunkelroten rhombenförmigen Tafeln aus.

Gegen Ammoniakgas verhält sich Rubiporphyrin als trocknes Pulver ähnlich dem Erythroporphyrin; 0,1324 g nahmen 0,0084 g NH₃ auf, d. i. 6,34 Proz. (ber. für 2 Mol 6,81) und verloren das Ammoniak schon im evakuierten Exsiccator über P₂O₅ vollständig.

Die Salzsäurezahl des Rubiporphyrins ist 4 $\frac{1}{2}$. Das Chlorhydrat scheidet sich aus der Lösung in wenig heißer

konz. Salzsäure beim Verdünnen mit $\frac{1}{3}$ Vol. heißem Wasser und Erkalten schön aus in langen, gerade abgeschnittenen, in der Durchsicht olivbraunen Prismen, die oft sternförmig gruppiert sind. Die Lösung in 20 prozentiger und konzentrierterer Salzsäure ist rotstichig blau, in verdünnter Säure blautichig rot, von mehr roter Nuance als die entsprechende Rhodoporphyrinlösung.

Rubiporphyrindimethylester entstand aus dem Rubiphyllinester durch Auflösen in Eisessig und aus dem freien Porphyrin beim Kochen mit chlorwasserstoffhaltigem Holzgeist. Der Ester krystallisiert schon aus sehr verdünnter ätherischer Lösung in violettglänzenden, schief abgeschnittenen Prismen, die in der Durchsicht braunrot sind. Er ist in Alkohol wie in Äther und kaltem Eisessig unlöslich, in heißem und in Chloroform leicht löslich. Die Lösung in Eisessig ist rein rot, sie wird mit einem Tropfen konz. Salzsäure grünlichrot, während unter gleichen Umständen Rhodoporphyrinester violettrote Farbe zeigte. Die Salzsäurezahl des Rubiporphyrinesters ist $7\frac{1}{2}$.

I. 0,0899 g gaben 0,2389 CO₂ und 0,0546 H₂O.

II. 0,00674 g „ 0,6125 ccm Stickgas bei 22° und 720 mm Druck (nach Pregl).

III. 0,00481 g gaben 0,4361 ccm Stickgas bei 21° und 719,5 mm Druck (nach Pregl).

	Ber. für C ₉₅ H ₄₀ O ₄ N ₄		Gef.		
		I	II	III	
C	72,37	72,47	—	—	
H	6,94	6,74	—	—	
N	9,66	—	9,96	9,96	.

Phyllophyllin.

Wird beim Erhitzen des Isochlorophyllinsalzes mit methylalkoholischem Kali die Temperatur über 170° gesteigert, so geht das zweibasische Rubiphyllin durch Verlust eines Carboxyls in Phyllophyllin über. Wegen seiner großen Zersetzlichkeit haben wir nur einmal durch sehr vorsichtiges Abdampfen ihrer ätherischen Lösung

die freie Säure dargestellt, die vor kurzem erst von Willstätter und Forsén¹⁾ erhalten worden ist; zur Identifizierung und Analyse hat das charakteristische Phyllophyllincalcium gedient. Wir fanden es in Äther und Chloroform sehr leicht löslich; zum Umkrystallisieren wurden 0,3 g Kalksalz in 7 ccm Chloroform gelöst und mit 5 ccm Alkohol vermischt. Das Salz krystallisierte in roten Nadeln aus. Nach dem Trocknen im Exsiccator erlitt es noch bei 105° und unter 0,01 mm Druck einen Gewichtsverlust von 11,3 Proz.

0,1674 g gaben 0,4253 CO₂, 0,0962 H₂O und 0,0211 Asche.

	Ber. für [C ₃₂ H ₃₂ O ₂ N ₄ Mg] ₂ Ca	Gef.
C	69,86	69,29
H	6,05	6,16
2 MgO + CaO	12,44	12,60

Phylloporphyrin aus Phytorhodin g.

Der Abbau von Phytorhodin g mit konz. Alkali ist oft vergebens versucht worden. Willstätter und Utzinger²⁾ haben beobachtet, daß beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali im Wasserbad die Rhodinlösung braun wird und daß sich die Substanz allmählich, rascher bei 140° in ein amorphes, ätherunlösliches Produkt verwandelt. Ganz anders verhielt sich nun das Phytorhodin bei Gegenwart von Pyridin; es ließ sich stufenweise decarboxylieren. Anscheinend wird die reduzierende Wirkung der methylalkoholischen Kalilauge auf die sauerstoffhaltige Gruppe durch diesen Zusatz unterstützt; überraschend ist es, daß bei der Einwirkung von Alkali mit MgO, wie bei Rubiphyllin erwähnt wurde, der Zusatz von Pyridin entbehrt werden konnte.

Bei der Umwandlung des Phytorhodins beobachteten wir bei über 100° ein Gemisch von Zwischenprodukten; unter diesen fällt ein Porphyrin auf, dessen Salzsäurezahl nahe an 2 liegt und das mit verdünnter Säure eine

¹⁾ Diese Annalen 396, 188 (1913).

²⁾ Diese Annalen 382, 189 (1911).

eigentümliche Lösung gibt: ihre Farbe geht mit steigendem Gehalt an Substanz von Grün über Kirschrot zu tief rotstichigem Grün. Das Endprodukt, Phylloporphyrin, entsteht bei 150—155° (Badtemperatur). 0,8 g Phytorhodin g wurden in 20 ccm Pyridin gelöst und mit 24 ccm starkem methylalkoholischen Kali 6 Stunden erhitzt. Beim Überführen des Reaktionsproduktes in sehr viel Äther schied sich sehr wenig amorphe Substanz aus. Das Porphyrin extrahierten wir zur Reinigung mit 2 prozentiger Salzsäure aus dem Äther und brachten es aus der violettstichig roten Lösung von neuem in Äther. Beim Einengen krystallisierte in braunen, scharf begrenzten rhombenförmigen Tafeln Phylloporphyrin (0,5 g) aus, das in der Verteilungszahl mit den Vergleichspräparaten übereinstimmte.

0,1381 g gaben 0,3836 CO₂ und 0,0908 H₂O.

	Ber. für C ₃₂ H ₃₆ O ₂ N ₄	Gef.
C	75,55	75,75
H	7,14	7,30

Reihe des b-Chlorophyllins.

Pyrrophyllin aus Methylchlorophyllid b.

Wird die Chlorophyllkomponente b in Pyridinlösung mit methylalkoholischem Kali in der Kälte verseift, so entsteht zwar Chlorophyllinsalz, aber nicht in einheitlichem Zustand; die Beimischung der Isoverbindung war unvermeidlich. Nach dem Vorübergehen der roten Phase lieferte die Spaltungsprobe ein Gemisch von etwa gleichen Teilen des Phytorhodins g und der schwach-basischen Phytorhodine. Daher erhielten wir bei weiterem Alkaliabbau die Umwandlungsprodukte des Chlorophyllins b nur neben den schon beschriebenen Derivaten der Isoreihe. Die alkalische Lösung aus 0,7 g Methylchlorophyllid b mit 2 ccm Pyridin gab also bei 4 stündigem Erhitzen auf 205—210° Pyrrophyllin neben Phyllophyllin. Das isolierte Kaliumsalz brachten wir durch Lösen in wenig Wasser und 100 ccm Alkohol und

Eintragen in Äther in feine Verteilung und setzten zuerst die Phylline in Freiheit, um daraus die Porphyrine zu bilden. Durch Ausziehen mit 0,4 prozentiger Salzsäure wurde reines Phylloporphyrin dem Äther entzogen, eine Mittelfraktion mit 1 prozentiger Salzsäure war ein Gemisch, der am schwächsten basische Anteil, welcher in 2 prozentige Säure überging, erwies sich nach seiner Verteilungszahl als reines Pyrroporphyrin.

Das Pyrrophyllin als Abbauprodukt der Chlorophyllkomponente b wurde in einheitlichem Zustand dadurch zugänglich, daß sich beim Methylphäophorbid b die Verseifung in der Kälte ausschließlich in die gewünschte Richtung leiten und daß sich beim Abbau das Magnesium dem Komplex wieder einverleiben ließ.

Das reine Methylphäophorbid b haben wir wegen seiner Schwerlöslichkeit in den üblichen Solvenzien in mäßig starker methylalkoholischer Salzsäure unter Erwärmen aufgenommen und nach dem Erkalten in methylalkoholische Kalilauge unter Kühlung eingetragen. Die alkalische Lösung gibt bei der Spaltungsprobe nur Phyltorhodin k. Beim Erhitzen im Silbergefäß mit dem Autoklaven unter Zusatz von Magnesia entstehen mehrere noch unbekannte Phylline, die bis über 200° beständig sind, namentlich ein in Äther leuchtend rotes Phyllin, dessen Porphyrin braunstichig rot ist und stark fluoresziert und mit grüner Farbe in 6 prozentige Salzsäure übergeht. Erst nach 5 stündigem Erhitzen bei 220° war das Reaktionsprodukt einheitliches Pyrrophyllin. Es wurde wieder in der Form des Pyrroporphyrins identifiziert, dessen stark braunstichig rote Ätherlösung $\frac{1}{2}$ prozentige Salzsäure kaum anfärbte und erst von $1\frac{1}{2}$ prozentiger Säure reichlich extrahiert wurde.

Die beiden schwachbasischen Phyltorhodine i und k liefern ohne den Zusatz von Magnesia direkt homogenes Pyrroporphyrin. Wir erhitzen Präparate der verschiedenen Bildungsweisen mit dem 10—15 fachen methylalkoholischer Kalilauge. Bei 170—175° war ein zwei-

carboxyliges Porphyrin gebildet, bei 205—210° das Endprodukt. Seine ätherische Lösung unterschied sich durch die braunstichige Farbe und ihre beträchtliche Fluoreszenz von Phylloporphyrin. Beim Einengen krystallisierte das Pyrroporphyrin in bronzeroten Prismen und spindelförmigen Blättchen.

I. Präp. aus Rhodin i: 0,1258 g gaben 0,3477 CO₂ u. 0,0776 H₂O.

II. „ „ „ k: 0,1647 g „ 0,4566 CO₂ u. 0,1110 H₂O.

	Ber. für C ₈₉ H ₉₆ O ₂ N ₄	Gef.	
		I	II
C	75,55	75,38	75,61
H	7,14	6,85	7,35

Die Verteilung zwischen Äther und Salzsäure haben wir mit einem aus Methylchlorophyllid a über Pyrrophyllincalcium dargestellten Vergleichspräparat übereinstimmend gefunden.

Ein bedeutender Unterschied zwischen Pyrro- und Phylloporphyrin besteht nach Willstätter und Fritzsche in der geringen Löslichkeit des ersteren in kaltem Eisessig. Wir fanden diese beim Pyrroporphyrin sehr abhängig vom Zustand der Präparate, aber gar nicht unbeträchtlich. In der Kälte erfordert Pyrroporphyrin nämlich etwa 30, in der Hitze 10—20 Tle. Eisessig (die geringere Löslichkeit nach Willstätter und Fritzsche bezieht sich auf den Magnesiumacetat enthaltenden Eisessig bei der Bildung aus dem Phyllin). Immerhin ist Pyrroporphyrin wesentlich schwerer in Eisessig löslich als Phylloporphyrin, das gar nicht daraus krystallisiert.

Die schwachbasischen Phytorhodine.

Aus Chlorophyll a sind anstatt des Phytochlorins e zwei schwachbasische Chlorine durch Verseifen mit Alkali in der Kälte und Abspaltung des Magnesiums oder durch Allomerisation des Chlorophylls und darauffolgende Spaltung auf verschiedenen Wegen erhalten worden. Analog treten an die Stelle von Phytorhodin g zwei schwachbasische Phytorhodine, die wir als Phytorhodin k und i

bezeichnen und von denen das eine (i) schon von Willstätter und Utzinger¹⁾ beschrieben worden ist. Sie lassen sich nur auf Grund eines kleinen Unterschiedes in ihren basischen Eigenschaften durch eine sehr sorgfältige Fraktionierung nach der Methode von Willstätter und Miege trennen, und zwar mit 14prozentiger Salzsäure: Die Salzsäurezahl von Rhodin k ist nämlich $14-14\frac{1}{2}$, von i 15—16.

Viele Bildungsweisen ergeben Gemische von Rhodin k und i, häufig ist k überwiegend.

Bei der Verseifung von Phäophytin oder Methylphäophorbid b, zweckmäßig einer verdünnten ätherischen Lösung, mit methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte entsteht viel Rhodin k, daneben wenig i.

Chlorophyll oder Methylchlorophyllid b lieferte bei der Verseifung mit kalter Lauge etwa zur Hälfte stark basisches Rhodin, zur Hälfte die zwei schwächer basischen.

Die Allomerisation von Chlorophyll b führt zu einem ergiebigen Ausgangsmaterial für die schwachbasischen Rhodine. Bei der Verseifung in alkoholischer Lösung allomerisierter Präparate mit Lauge erhalten wir neben überwiegendem Phytorhodin k wenig i; besonders groß war der Anteil von Rhodin k, wenn das allomerisierte Chlorophyll zuerst mit Säure, dann mit Alkali gespalten wurde.

Bei der Allomerisation von Chlorophyll b in Petroläther erhielten wir hingegen Lösungen, die bei der Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge und darauf folgendem Ansäuern zu reichlichen Mengen der beiden schwachbasischen Derivate führen.

Die umständliche Trennung soll nur an einem Beispiel kurz beschrieben werden. Wir führten das Chlorophyll aus dem Extrakt von 10 kg Brennesselmehl in Petroläther über und ließen es einige Wochen stehen.

¹⁾ Diese Annalen 382, 192 (1911).

Dabei allomerisierte es sich vollständig, so daß eine Probe mit methylalkoholischer Kalilauge keinen Farbumschlag mehr zeigte. Durch Schütteln der petrolätherischen Lösung mit konz. methylalkoholischer Kalilauge wurde das Chlorophyll verseift und durch Ansäuern mit mäßig konz. Salzsäure die Abspaltung des Magnesiums bewirkt. Nach dem Überführen der Farbstoffe in sehr viel Äther mußten zunächst die stärkeren Basen, namentlich die Derivate der Komponente a, durch 20 Auszüge mit je 400 ccm 13 prozentiger Salzsäure entfernt werden. Dann begann die Säure schwachbasisches Rhodin aufzunehmen und sich dadurch hellgrün anzufärben. Jetzt extrahierten wir aus dem nur noch braunen Äther in weiteren 10 Malen mit je 400 ccm 14—14½ prozentiger Salzsäure das Phytorhodin k und schließlich mit 3 Auszügen von je 400 ccm 17 prozentiger Salzsäure die schwächste Base, Rhodin i.

Die sauren Extrakte befreiten wir durch Waschen mit Äther von indifferenten Begleitstoffen und brachten durch Verdünnen, wobei die Rhodine intensiv braune bis goldgelbe kolloidale Lösungen bildeten, und Abstumpfen mit Ammoniak von neuem die Base in sehr viel Äther. Phytorhodin k wurde noch durch wiederholtes Ausschütteln mit 12½ prozentiger Säure von stärker basischen Beimischungen, Rhodin i mit 14½ prozentiger Salzsäure von den letzten Anteilen des Rhodins k befreit. Endlich lieferte die ätherische Lösung beim Einengen 1,1 g Phytorhodin i und 0,3 g Phytorhodin k in reiner Form, in metallglänzenden, unscharf begrenzten Blättchen kristallisiert. Gewöhnlich bildeten sie beim Konzentrieren des Äthers nur schwarze metallglänzende Krusten.

In der Zusammensetzung stimmen die beiden Phytorhodine ziemlich gut untereinander überein und mit der in der XVI. Arbeit für Rhodin i aufgestellten Formel $C_{34}H_{32}O_6N_4$; noch etwas besser würden die Zahlen der um 2 Wasserstoffatome reicheren Formel entsprechen. Die beiden Rhodine erwiesen sich bei der Prüfung mit Jod-

wasserstoff nach Zeisel als methoxylfrei; wenn ursprünglich Estersäuren beigemischt waren, was man vermuten kann, so sind diese also bei der scharfen Fraktionierung abgetrennt worden.

Phytorhodin i: I. 0,1714 g gaben 0,4318 CO₂ und 0,0865 H₂O.
 „ II. 0,2735 g „ 0,6893 CO₂ „ 0,1398 H₂O.
 „ III. 0,1248 g „ 8,68 ccm ⁿ/₁₀-NH₃
 (nach Kjeldahl).

	Ber. für		Gef.		
	C ₃₄ H ₃₂ O ₆ N ₄	C ₃₄ H ₃₄ O ₆ N ₄	I	II	III
C	68,88	68,64	68,70	68,73	—
H	5,45	5,76	5,65	5,72	—
N	9,46	9,44	—	—	9,70

Phytorhodin k: I. 0,1407 g gaben 0,3543 CO₂ und 0,0743 H₂O.
 „ II. 0,1526 g „ 0,3834 CO₂ „ 0,778 H₂O.
 „ III. 0,1927 g „ 13,06 ccm ⁿ/₁₀-NH₃
 (nach Kjeldahl).

	Ber. für		Gef.		
	C ₃₄ H ₃₂ O ₆ N ₄	C ₃₄ H ₃₄ O ₆ N ₄	I	II	III
C	68,88	68,64	68,68	68,52	—
H	5,45	5,76	5,91	5,70	—
N	9,46	9,44	—	—	9,51

Die Löslichkeit der Phytorhodine in Äther ist sehr gering, in Alkohol sind sie in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich leicht löslich mit rotbrauner Farbe, in Aceton leicht löslich. Ihre ätherischen Lösungen sind weniger schön rot als die von Phytorhodin g, sie sind mehr braunstichig; bei Phytorhodin k ist die Nuance ein wenig mehr rot als bei i; in Pyridin ist Phytorhodin k mehr rotstichig, i eher gelbstichig braunrot.

In 20 proz. Salzsäure lösen sie sich mit lichtgrüner, in Ammoniak mit brauner Farbe. Im Verhalten gegen verdünnte methylalkoholische Kalilauge zeigt sich ein Unterschied, den wir bei allen Präparaten beobachtet haben: Phytorhodin k gibt eine schön rote, i eine gelbe Lösung. Mit Cäsiumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung gibt Phytorhodin k, in Alkohol gelöst, eine tiefrote, i eine olivgrüne Lösung. Mit einem Überschuß der Cäsiumlauge wird k dunkelgrün, i hellgrün. Der Farb-

wechsel ist auf die Bildung von komplexen Cäsiumverbindungen zurückzuführen.

Ameisensäure löst Phytorhodin k mit stark blauer, i mit blaugrüner Farbe.

Beim Versetzen mit wenigen Tropfen konz. Salpetersäure wird die alkoholische Lösung von Rhodin k tiefblau, diejenige von i braunrot.

Verteilung der basischen Abbauprodukte zwischen Salzsäure und Äther.

Die Konzentration der Salzsäure, die unter den üblichen Arbeitsbedingungen eine reichliche Menge der Chlorophyll-derivate aus Äther extrahiert, war für die präparativen Zwecke so bedeutsam, daß wir sie in den früheren Arbeiten mit dem besonderen Ausdruck „Salzsäurezahl“ gekennzeichnet haben. Wir verstehen darunter den Prozentgehalt derjenigen Säure, die einem ihr gleichen Volumen ätherischer Lösung beim Durchschütteln ungefähr $\frac{2}{3}$ der gelösten Substanz entzieht.

Für die Unterscheidung der einander in der Basizität sehr nahe stehenden Verbindungen ist eine genauere Angabe erforderlich. Das Verhalten der basischen Verbindungen würde vollkommener beschrieben mit ihrer Verteilung als Funktion des Volumenverhältnisses von Äther zu Säure und zwar für verschiedene Säurekonzentrationen. Indessen hat es zu einem Vergleich der Substanzen mittelst einer Konstanten genügt, die Verteilung der Basen für ein einziges Volumenverhältnis von Äther zu Salzsäure, für eine Salzsäurekonzentration und eine Konzentration der ätherischen Lösung zu ermitteln. Aus praktischen Gründen wählen wir nicht das Volumenverhältnis 1:1 wie bei der Salzsäurezahl, sondern das Volumenverhältnis 1 Salzsäure:10 Äther und eine sehr geringe Konzentration der Substanz in Äther.

Den Bruchteil einer Substanz in Prozenten, der in Salzsäure von bestimmter Konzentration unter gewissen

Bedingungen aus ätherischer Lösung übergeht, bezeichnen wir als *Verteilungszahl*.

Diese Bedingungen sind: 3 mg Substanz in einem Liter Äther, 100 ccm Salzsäureschicht.

Als Salzsäurekonzentration wählen wir entweder die von der Salzsäurezahl ausgedrückte oder, wenn es sich um den Vergleich von verschiedenen basischen Verbindungen handelt, eine andere zur Extraktion anwendbare Säure, nämlich für die zu vergleichenden Substanzen die nämliche.

Bestimmung: Von der gewichtskonstanten Substanz werden 3 mg in einigen Kubikzentimetern ätherhaltiger, starker Salzsäure gelöst und durch Neutralisieren mit Ammoniak in einen Liter Äther übergeführt, dem zur Erhöhung des Lösungsvermögens 50 ccm Sprit zugesetzt sind. Der Alkohol wird mit 5 Liter destilliertem Wasser gewegewaschen und durch Zusatz von Äther das Volumen der Lösung auf einen Liter gebracht. Mit 100 ccm der geeigneten Salzsäure von bestimmtem Prozentgehalt schütteln wir nun die ätherische Lösung eine Minute lang tüchtig durch; die Volumvermehrung (etwa 10 ccm) der salzsauren Schichten durch Aufnehmen von Äther wird gemessen und berücksichtigt.

Für die kolorimetrische Bestimmung der extrahierten Substanz kann die salzsaure Lösung des im Äther hinterbliebenen Anteils oder besser eine neue Vergleichslösung derselben Substanz dienen.

Im ersteren Falle haben wir den im Äther hinterbliebenen Rest mit stärkerer Salzsäure extrahiert; so sind die Zahlen der Bestimmungen Nr. 2—4 und 6, 8—13 ermittelt worden. Genauer wäre es, diese Auszüge mit ätherhaltigem Wasser bis auf die Säurekonzentration des ersten Auszuges zu verdünnen.

Im zweiten Falle lösen wir weitere 3 mg der Substanz in so viel ätherhaltiger, konzentrierterer Salzsäure (von 20—35 Proz., je nach der Löslichkeit), daß beim Verdünnen mit äthergesättigtem Wasser bis auf das Volumen

<i>Phylline</i>	Glauko- phyllin	Cyano- phyllin	Rhodo- phyllin	Erythrophyllin	Rubiphyllin	Pyrro- phyllin	Phyllo- phyllin
Farbe in Äther	blau	blau	blaurot	rot	violettstichig rot	blaustichig rot	blaustichig rot
In Chloroform	unlöslich						
Von $\frac{1}{10}$ -Ammoniak	vollständig aus Äther extrahiert						
Löslichkeit des Ammonsalzes in Äther	unlöslich			löslich	unlöslich	unlöslich	löslich
Verhalten gegen Dinatriumphosphat	von 0,3 Proz. aus Äther extrahiert			0,3 Proz. wird sehr wenig angefärbt, geht reichlich in 0,5%, vollständig in 1 Proz.	wird nicht von 0,5 Proz. aber von 1 Proz. aufgenommen	unlöslich	
<i>Porphyrine</i>	Glauko- porphyrin	Cyano- porphyrin	Rhodo- porphyrin	Erythroporphyrin	Rubiporphyrin	Pyrro- porphyrin	Phyllo- porphyrin
Farbe in Äther	blaustichig rot	blaustichig rot	bräunlich-rot	hellrot	rot	bräunlichrot	
Farbe in $\left(\begin{array}{l} \text{v. 20 Proz. Salz-} \\ \text{säure} \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \text{v. 4 } \\ \text{v. 4 } \end{array} \right.$	rotviolett blauviolett	blaugrün blau	rotviolett blaustichig rot	rein rot violett rot	stark rotstichig blau blaustichig rot	blaustichig rot blaurot	braun- stichig rot violettrot
Löslichkeit des Chlorhydrats in verd. Salzsäure	leicht löslich			unlöslich	schwer löslich	schwer löslich	leicht löslich
Salzsäurezahl	$3\frac{1}{4}$	4	3	—	$4\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	$9\frac{3}{4}$

des zu bestimmenden Auszugs eine Salzsäure vom Prozentgehalt des letzteren entsteht.

Nr.	Substanz	Darstellung	Salz- säure- konzentration	Ver- teilungs- zahl
1	Phylloporphyrin	Nebenprodukt von Rhodophyllin (Präparat von Willstätter und Fritzsche, 1909)	$\frac{1}{2}$	35,7
2	"	Aus Phytochlorin e	$\frac{1}{2}$	33,4
3	"	Aus Phytorhodin g	$\frac{1}{2}$	37,1
4	"	Aus Methylchlorophyllid b	$\frac{1}{2}$	34,6
5	Pyrroporphyrin	Aus Pyrrophyllin (Willstätter u. Fritzsche, 1909)	$\frac{1}{2}$	3,4
6	"	Aus Chlorophyll a über Pyrrophyllin	$\frac{1}{2}$	4,8
7	"	Aus Phytorhodin k	$\frac{1}{2}$	3,8
8	"	Aus Phytorhodin i	$\frac{1}{2}$	4,4
9	Glaukoporphyrin	Präp. von Willstätter und Fritzsche	$3\frac{1}{2}$	15,4
10	Rhodoporphyrin	Präp. von Willstätter und Fritzsche	$3\frac{1}{2}$	18,1
11	Rubiporphyrin	Aus Rubiphyllin	$8\frac{1}{2}$	7,4
12	Phytorhodin k	Aus allomerem Chlorophyll b	15	7,8
13	Phytorhodin i	Aus allomerem Chlorophyll b	15	4,2

Die hauptsächlichsten Merkmale der beschriebenen Rubiphylline und Pyrroporphyrine werden in der nebenstehenden Tabelle (S. 180) zusammengestellt.

Untersuchungen über Chlorophyll;

von *Richard Willstätter*.

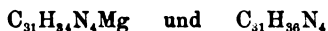
XXIII. Die Stammsubstanzen der Phylline und Porphyrine;

von *Richard Willstätter und Max Fischer*.

Eingelaufen am 17. Juli 1913.

Theoretischer Teil.

Der Abbau des Hämins und des Chlorophylls hat zwar zu ähnlichen, aber nicht zu denselben Porphyrinen geführt; nur die Bruchstücke, in welche die Farbstoffe bei der Reduktion und bei der Oxydation zerfallen¹⁾, sind als identisch erkannt worden. Da die Verschiedenheit der Porphyrine durch die Stellung der Carboxyle bedingt sein kann, ist es wichtig, bei dem Abbau einen Schritt weiter zu gehen und die Carboxylgruppen zu eliminieren. Dieses Ziel haben wir bei den Derivaten des Chlorophylls erreicht und zwar sowohl bei den magnesiumhaltigen Verbindungen, den Phyllinen, wie bei den Porphyrinen. Wir schlagen vor, die Stammsubstanzen beider Reihen von den Formeln:



als Ätiophyllin und Ätioporphyrin zu bezeichnen, abgeleitet von *aitia*, der Grund.

Die Decarboxylierung der Chlorophyllderivate beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge im geschlossenen Gefäß führt nur bis zu den Monocarbonsäuren. Dann erfolgt bei gegen 250° Zersetzung unter Bildung von amorphen braunen Produkten und von Hämopyrrolen und es gelingt nicht, das carboxylfreie Phyllin oder Porphyrin so zu bilden. Wahrscheinlich

¹⁾ R. Willstätter und Y. Asahina, diese *Annalen* **373**, 227 (1910) und **385**, 188 (1911).

dauert bei diesem Versuch das Erhitzen zu lang. Beim Erhitzen mit Verdünnungsmitteln, z. B. von Phylloporphyrin mit Chinolin oder Acridin, trat keine Änderung ein. Decarboxylierende Bakterien (eine Reinkultur von Bakterien, die Histidin elegant decarboxylierten, verdankten wir der Fabrik von F. Hoffmann-La Roche in Grenzach) griffen Rhodophyllin nicht an.

Die Abspaltung des letzten Carboxyls gelingt hingegen mittelst der klassischen Natronkalkmethode und zwar am besten bei kurzem Erhitzen kleiner Mengen von Phyllinen oder Porphyrinen mit Natronkalk im Reagierrohr; man muß dabei die Temperatur treffen, bei der Kohlensäure schon abgespalten, aber die empfindliche Substanz nicht alsbald zersetzt wird. Die Schwierigkeit liegt darin, daß das Reaktionsprodukt unterhalb seiner Bildungstemperatur schon zersetzlich ist. Natürlich kann man keine hohe Ausbeute an den sauerstofffreien Verbindungen erwarten; ein Teil der angewandten Substanz bleibt unverändert, während ein anderer Teil schon zerstört wird. Immerhin erreichen wir eine Ausbeute von 14 Proz. der Theorie an Ätiophyllin aus Rhodophyllin und gegen 10 Proz. an der magnesiumfreien Verbindung bei ihrer Bildung aus Phylloporphyrin.

Bei der Darstellung des Phyllins ist mit besonderer Vorsicht darauf zu achten, daß kein Fremdmittel z. B. Eisen an die Stelle von Magnesium tritt; das Porphyrin läßt sich wohl vollständig von fremden Metallen befreien, aber nicht das Phyllin.

Die carboxylfreien Verbindungen sind überhaupt sehr schwierig zu reinigen. Infolge ihrer Indifferenz gegen Alkalien kann man wohl die sauren Beimischungen entfernen. Auch läßt sich das Ätiophyllin mit verdünnter Salzsäure, gegen welche es große Beständigkeit zeigt, waschen und das Porphyrin damit nach der allgemeinen Methode für die Trennung der Chlorophyllderivate fraktionieren. Aber diese Verfahren waren nicht ausreichend. Dem Ätiophyllin blieb hartnäckig eine magnesiumhaltige

unbeständige Substanz beigemischt, die allein durch Ausfällen mit Petroläther aus der ätherischen Lösung entfernt werden konnte. Das Ätioporphyrin wurde am reinsten aus seinem krystallisierten Styphnat isoliert.

Die Phylline spalten Kohlensäure merklich glatter ab als die Porphyrine; es entsteht weniger Nebenprodukt und fast kein Hämopyrrol. Es ist daher leichter, Ätiophyllin darzustellen als Ätioporphyrin, und das beste Verfahren für das carboxylfreie Porphyrin führt über das Phyllin, welches bei Einwirkung von ziemlich starker Säure auf seine ätherische Lösung von Magnesium befreit wird. Umgekehrt gelingt es nach der Methode von Willstätter und Forsén, das Magnesium wieder in Ätioporphyrin einzuführen, nämlich durch Einwirkung von Grignardschem Reagens.

Bei dem Abbau der verschiedenen Chlorophyllderivate erhielten wir das nämliche Ätioporphyrin, nämlich aus Rhodophyllin und Pyrroporphyrin dasselbe wie aus Phylloporphyrin. Unsere Annahme, daß Phyllo- und Pyrroporphyrin sich lediglich durch den Ort des Carboxyls unterscheiden, ist dadurch bewiesen.

Das Ätiophyllin krystallisiert gut, es ist prächtig violettrot in Lösung und fluoresciert intensiv. Ätiophyllin und Ätioporphyrin fügen sich dem Gruppenbild ein, das mit den zahlreichen schon bekannten Phyllinen und Porphyrinen gezeichnet worden ist; nur einige ihrer Eigenschaften sind unerwartet. Man hätte wohl vermutet, daß durch die Abspaltung des Carboxyls der basische Charakter verstärkt würde. Indessen geht Ätioporphyrin aus Äther erst in 3 prozentige Salzsäure reichlich über, es erfordert mithin viel stärkere Säure als Phylloporphyrin (Salzsäurezahl $\frac{3}{4}$) und Pyrroporphyrin (Salzsäurezahl $1\frac{1}{2}$). Die Carboxyle bewirken also nicht eine Verminderung der basischen Eigenschaften der Porphyrine, ihr Einfluß scheint abhängig zu sein von ihrer Stellung. Hiernach ist es nicht mehr unverständlich, daß die mehrbasischen Porphyrine aus Häm, nämlich

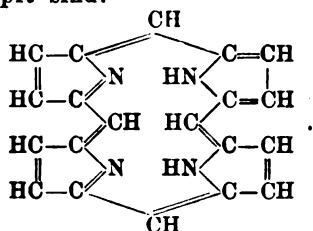
Hämatoporphyrin und Mesoporphyrin, weit stärker basisch sind, als die zweicarboxyligen Porphyrine aus Chlorophyll.

Das Ätiophyllin ist in ätherischer (eigentümlicherweise nicht in petrolätherischer) Lösung ziemlich widerstandsfähig gegen Mineralsäure, während Phyllophyllin, Cyanophyllin und andere Verbindungen der Reihe sehr leicht das Magnesium verlieren, schon bei kurzem Verweilen in ätherischer Lösung. Es zeigt sich, daß eine saure Gruppe im eigenen Molekül des Phyllins auf den Magnesiumkomplex viel leichter einwirkt als die Mineralsäure.

Die carboxylfreien Verbindungen sind von Wert für den weiteren Abbau, sie eröffnen dafür neue Möglichkeiten. Auch schon ihre Analyse ist von Bedeutung, da sie unsere Ansichten über die Bindung des Magnesiums in den Phyllinen und über die Zusammensetzung des aus vier Pyrrolkernen bestehenden Porphyrinmoleküls bestätigt.

Hinsichtlich der Art, in welcher die Pyrrolkerne verknüpft sein mögen, sind einige Vorstellungen bei der Erörterung der Konstitution des Hämins geäußert worden.

W. Küster¹⁾ betrachtet das Hämin als Derivat eines Systems, in welchem vier Pyrrole durch vier Methin-
gruppen verknüpft sind:



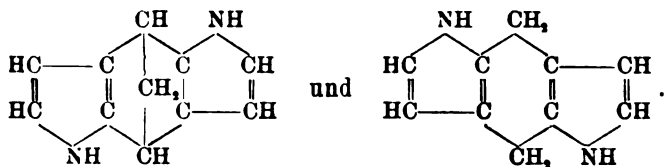
In dieser Formel wird ein sechzehngliedriger Ring von Kohlenstoff und Stickstoff angenommen.

O. Piloty²⁾ führt das Hämin auf zwei miteinander

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 82, 463 (1912).

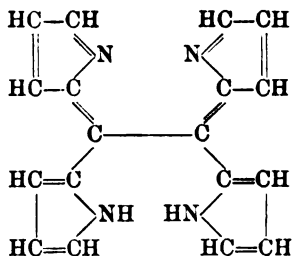
²⁾ O. Piloty und E. Dormann, diese Annalen 388, 313 (1912).
O. Piloty und J. Stock, ebenda 392, 215 (1912).

verbundene Komplexe zurück, worin die Pyrrole mit Kohlenstoffsechs- und -fünfringen kondensiert sind:



Diese Erklärung setzt voraus, daß die Kohlenstoffsechs- und -fünfringe leicht zerfallen, z. B. bei der Reduktion.

Wahrscheinlicher als diese Vorstellungen finden wir die Annahme, daß die vier Pyrrolkerne in den Phyllinen und im Hämin durch einen Äthanrest verknüpft sind und daß dem Ätioporphyrin das folgende Pyrrolderivat zugrunde liegt, welches die einfachste Verknüpfung von vier Pyrrolen zu einem Farbstoff darstellt:



Die Methode des Abbaues zum Ätioporphyrin haben wir auf die Derivate des Hämins übertragen; bei der Mitteilung der Ergebnisse in einer folgenden Arbeit soll die Struktur des Ätioporphyrins eingehender erörtert werden.

Experimenteller Teil.

Ätiophyllin, $C_{31}H_{34}N_4Mg$.

Bildung. Rhodophyllinkalium wird sorgfältig mit der vier- bis fünffachen Menge von reinem (eisenfreiem) Natronkalk verrieben und im Reagirrohr in Portionen aus je 0,05—0,1 g Kaliumsalz über einer kleinen Flamme

vorsichtig, aber rasch erhitzt, wobei durch ständiges Bewegen das Anhaften der Substanz an der Glaswand verhütet wird. Bei dem gleichmäßigen Erhitzen beobachten wir einen plötzlichen Farbwechsel von Hellgrau in Braun; zugleich wird etwas Hämopyrrolgeruch bemerkbar. Bei diesem Punkt ist das Erhitzen sofort zu unterbrechen und durch Abkühlen in einer Schale mit Kupferpulver die Temperatur schnell herabzudrücken.

Das erkaltete Reaktionsprodukt wird mit etwas Wasser angefeuchtet und unter kurzem Erwärmen und Schütteln mit reinem (fettfreiem) Äther ausgezogen; die aus 10 g Rhodophyllinkalium erhaltenen Lösungen sind vereinigt und durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Alkali und Säure gereinigt worden. Da das Ätiophyllin keine ausgesprochen sauren Eigenschaften aufweist, wird die ätherische Lösung zunächst mit reiner (zink- und kupferfreier) konz. methylalkoholischer Kalilauge durchgeschüttelt. Die Lauge nimmt mit brauner Farbe saure Nebenprodukte und einen Teil des Ätiophyllins auf; ohne vom Äther abzutrennen, verdünnen wir die alkalische Schicht mit Wasser, wobei amorphe Flocken ausfallen und das Phyllin wieder vollständig in Äther übergeht. Ob die Lösung Ätioporphyrin enthält, prüft man durch Schütteln mit 4 prozentiger Salzsäure. Das Phyllin ist beständig gegen sie, beigemischtes Porphyrin geht mit rötlicher Farbe in die Säure über. Nach dem ausgearbeiteten Verfahren entsteht indessen so gut wie kein Porphyrin. Dennoch empfiehlt es sich, die ätherische Lösung mit einigen hundert Kubikzentimetern 5 prozentiger Salzsäure etwa zehnmal tüchtig auszuschütteln, wodurch wieder braune Flocken ausgefällt werden. Zuletzt wird mit verdünntem Ammoniak alle Säure entfernt. Die bis auf 2 ccm eingedampfte Lösung erstarrte in einem Versuch zu einem krystallinischen Brei; das Präparat ließ sich aus Äther umkrystallisieren, worin es sich spielend löste. Die Lösung wurde ohne Trocknung filtriert und auf 1 ccm eingeengt. Dann schied sich das

Ätiophyllin in schönen blauvioletten Krystalldrüsen aus, die unter dem Mikroskop taflige und prismatische Formen zeigten und je nach der Dicke rosarot bis violett in der Durchsicht waren. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 0,5—0,6, an umkrystallisierter Substanz 0,4 g.

In anderen Versuchen krystallisierte das Ätiophyllin nicht aus, wahrscheinlich, weil es weniger rein war. Auch wurde bei längerem Stehen seine anfangs blautichig rote Lösung in Äther oder in Benzol mißfarbig. Nach dem Konzentrieren ließ sich mit Petroläther eine Beimischung ausfällen, die zwar gleich den Phyllinen fluorescierte, aber von unschöner brauner Farbe war. Sie gab mit Säure unter reichlicher Bildung amorpher Flocken ein in Äther gelbbraunes Porphyrin. Das Nebenprodukt, selbst unbeständig, scheint die Haltbarkeit des Ätiophyllins zu beeinträchtigen. Es hat keine saueren Eigenschaften, ist aber sauerstoffhaltig; vielleicht hat es den Sauerstoff erst während der Operationen aufgenommen. Nach seiner Entfernung mit Hilfe von Petroläther ist das Ätiophyllin rein und auch in verdünnter ätherischer Lösung gut haltbar mit sehr schöner fuchsinroter Farbe.

Bildung aus Ätioporphyrin: Die konz. Lösung in trockenem Äther wird durch Magnesiummethyljodid vollständig als hellroter Niederschlag gefällt; beim Schütteln der Suspension mit primärem Phosphat entsteht die stark fluorescierende Phyllinlösung.

Analyse. Das Ätiophyllin ist dafür im Hochvakuum bei 100° getrocknet worden; es erlitt wie die anderen Phylline, die durchwegs gebundenen Äther enthalten, einen erheblichen Gewichtsverlust (gegen 10 Proz.).

Für die I. und II. Bestimmung diente ein Rohprodukt, für III. ein mit Petroläther gereinigtes, für IV. ein aus Äther umkrystallisiertes Präparat.

I. 0,2267 g	gaben	0,6334 CO ₂	und	0,1482 H ₂ O.
II. 0,02412 g	„	0,00178 Asche (MgO).		
III. 0,1415 g	„	0,3988 CO ₂	und	0,0924 H ₂ O.
IV. 0,00871 g	„	0,00067 Asche (MgO).		

	Ber. für $C_{31}H_{34}N_4Mg$	Gef.			
		I	II	III	IV
C	76,44	76,20	—	76,86	—
H	7,04	7,32	—	7,31	—
Mg	4,99	—	4,45	—	4,64

Die mit Petroläther ausgefällten Flocken enthielten nur 74,15 Proz. C und 6,91 Proz. H (Berechnet für $C_{31}H_{34}ON_4Mg$: C 74,01, H 6,82); ein von dieser Beimischung nicht befreites Präparat des Ätiophyllins, das frisch dargestellt zufolge der Analyse I rein gewesen, ergab nach eintägigem Stehen in benzolischer Lösung nur noch 75,23 C und 7,02 H, ein anderes Präparat 74,83 C und 7,14 H.

Beschreibung. Ätiophyllin ist in ätherischer Lösung gegen 4—7 prozentige Salzsäure beim Durchschütteln und mehrstündigem Stehen beständig, also viel widerstandsfähiger als die Carbonsäuren der Phyllinreihe.

Erst an 15 prozentige Salzsäure wird sofort ein kleiner Teil abgegeben, während die ätherische Lösung noch in Farbe und Fluorescenz unverändert bleibt. Auch beim Vermischen der ätherischen Lösung mit Eisessig verliert das Ätiophyllin nicht leicht das Magnesium. Erst nach einigem Stehen verschwindet die Fluorescenz.

Ganz anders und sehr auffallend ist das Verhalten einer petrolätherischen Ätiophyllinlösung gegen verdünnte Säure. Schon mit 0,05 prozentiger Salzsäure schlägt die Farbe sofort in den Bronzeton des Ätioporphyrins um, mit noch verdünnterer Säure allerdings nicht mehr. Gegen 1—3 prozentige Salzsäure verhält sich Ätiophyllin in Petroläther nicht anders wie fertiges Ätioporphyrin. Ein Teil des Porphyrins geht in Lösung, ein anderer Teil krystallisiert als Chlorhydrat in glitzernden, langen Nadeln aus.

Beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge geht die Substanz mit roter Farbe in Lösung; kocht man den Alkohol weg, so fällt sie aus und geht beim Verdünnen unverändert in Äther.

Das Ätiophyllin ist in Äther und Alkohol äußerst leicht und auch in den anderen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, mit Ausnahme von Petroläther, worin es ziemlich schwer löslich ist. Die alkoholische Lösung ist blaurot und besitzt starke Fluorescenz wie die Lösung in Äther, verdünnt zeigt sie prächtige violettrote Farbe.

Beim Verdunsten der Lösung in Petroläther kristallisiert das Phyllin in rhombenförmigen Täfelchen aus, ähnlich dem Carotin, aber noch tiefer rot. Diese Rhomben sind oft spindelförmig gerundet und neigen zur Bildung von Zwillingen und Durchwachungsdrillingen. Beim Trocknen im Hochvakuum änderte sich die Löslichkeit nicht. Im Schmelzpunktsrohr sintert die Substanz über 160° , schmilzt unscharf bei etwa 205° und erweist sich noch bei 250° als unverändert.

Ätioporphyrin, $C_{31}H_{36}N_4$.

Darstellung. Die gereinigte Lösung des Ätiophyllins wird mit 20 prozentiger Salzsäure durchgeschüttelt; die Zersetzung erfolgt augenblicklich und das Porphyrin geht mit violetter Farbe in die Säure über. Daraus wird es durch Neutralisieren mit Ammoniak in frischen Äther übergeführt und von neuem mit 4 prozentiger Salzsäure extrahiert, wofür mehrmaliges Ausziehen erforderlich ist. Der Äther behält nur schwach bräunliche Farbe. Unter annäherndem Neutralisieren bringen wir das Porphyrin wieder in Äther und dampfen bis auf 10–20 ccm ein; das Porphyrin beginnt nun sich abzuscheiden und bildet eine schöne violettglänzende kristallinische Kruste (Ausbeute 0,6 g aus 6 g Rhodophyllinkalium).

Zur Bildung aus Phyllo- (und Pyrro- oder Rhodo-) porphyrin wird die innig verriebene Mischung mit dem Natronkalk ebenso kurz aber höher erhitzt als bei dem Phyllin, bis plötzlich heftige Entwicklung von Dämpfen eintritt. Nach dem Anfeuchten und Ausziehen mit Äther

haben wir die vereinigten Lösungen aus zahlreichen kleinen Portionen mit 1prozentiger Salzsäure viermal gewaschen. Dabei wird ein in geringer Menge auftretendes stark basisches, krystallisierbares Nebenprodukt entfernt, das mit leuchtend roter Farbe in die Säure geht. Sodann wurde der Äther mit 10prozentigem Ammoniak öfters ausgeschüttelt und dadurch das Ammoniumsalz einer Säure in Flocken niedergeschlagen, die schwächer basisch ist als Phyllo- und Pyrroporphyrin. Wird das Ätioporphrin nun isoliert, so ist es nicht frei von Mineralbestandteilen, deshalb führen wir es mindestens einmal aus dem Äther in 10prozentige Salzsäure über, wobei ein wenig metallhaltiges Produkt im Äther hinterbleibt. Dann äthern wir lediglich unter Verdünnen wieder aus und lassen die Substanz, die in reinem Zustand schwer löslich ist, aus der mäßig konz. Ätherlösung krystallisieren; sie bildet krystallinische Aggregate. Die Ausbeute beträgt 6—10 Proz. vom Ausgangsmaterial.

Analyse. Für die I. Bestimmung hat ein aus Ätiophyllin erhaltenes und mittels des schönen styphninsaureren Salzes gereinigtes Präparat gedient, für die anderen Bestimmungen aus Phylloporphyrin dargestelltes und aus ätherischer Lösung ausgeschiedenes Ätioporphyrin. Die Präparate waren aschefrei; ihr Gewichtsverlust beim Erhitzen im Hochvakuum war geringfügig.

- I. 0,1080 g gaben 0,3187 CO₂ und 0,0747 H₂O.
 II. 0,00679 g „ 0,01999 CO₂ „ 0,00465 H₂O (nach Pregl).
 III. 0,00476 g „ 0,01400 CO₂ „ 0,00348 H₂O („ „).
 IV. 0,00670 g „ 0,725 ccm Stickgas bei 22° und 727 mm Druck (nach Pregl).

	Ber. für	Gef.			
	C ₃₁ H ₃₆ N ₄	I	II	III	IV
C	80,11	80,48	80,29	80,21	—
H	7,86	7,74	7,66	8,18	—
N	12,09	—	—	—	11,96

Beschreibung. Die Salzsäurezahl des Porphyrins ist 3, seine Verteilungszahl (vgl. die XXII. Abhandlung) für

3 prozentige Salzsäure 40. Das Ätioporphyrin bildet ein Pulver, das ähnliche Farbe zeigt wie Alizarin auf Chrombeize und das bei ungefähr 280° schmilzt. Das Porphyrin ist in Alkohol in der Kälte wenig, viel mehr, aber doch noch ziemlich schwer, beim Kochen löslich. Die Lösung ist braunrot, von etwas mehr roter Nuance als die ätherische, und fluoresciert viel schwächer als die Phylline, stärker als Pyrroporphyrin. In Eisessig ist es in der Wärme beträchtlich, in Aceton leicht löslich. In Ameisensäure löst es sich spielend mit prächtig blautichig roter Farbe. Beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge bleibt die Substanz unverändert.

Mit Dimethylaminobenzaldehyd reagiert die salzsaure Lösung nicht.

Mit Schwermetallsalzen bildet das Ätioporphyrin charakteristische Komplexverbindungen. Die Eisessiglösung wird beim Erwärmen mit Zinkacetat rein rot, mit Kupferacetat rotviolett, beim Überführen in Äther gleichfalls rot. Das Kupferderivat widersteht der Einwirkung von konz. Salzsäure, die Zinkverbindung wird von verdünnter Mineralsäure wie Ätiophyllin gespalten.

Mit Pikrinsäure, Platinchlorwasserstoffsäure und anderen Säuren bildet das Ätioporphyrin schöne Salze. Das Pikrat wird aus Äther in roten Flocken gefällt, bei langsamer Abscheidung bildet es schöne rote Prismen mit domatischer Begrenzung. Mit ätherischem Goldchlorid entsteht eine rotviolette, krystallinische Fällung.

Das Chlorhydrat krystallisiert in langen olivbraunen Nadeln, wenn man die ätherische Porphyrinlösung langsam mit chlorwasserstoffhaltigem Äther versetzt.

Styphninsaures Salz, $C_{31}H_{36}N_4 \cdot C_6H_3O_8N_3$. Die ätherische Lösung des Ätioporphorins zeigt mit Styphninsäure einen Farbumschlag von Braunrot in Violetrot und gibt einen roten flockigen Niederschlag. Nur aus sehr verdünnter Lösung krystallisiert das Styphnat in prächtigen leuchtend roten Prismen, die oft gedrehte Aggregate bilden. Es ist in heißem Alkohol leicht, in

kaltem und in Äther schwer löslich und läßt sich aus diesem umkrystallisieren, durch Petroläther wird es vollständig gefällt. Das Salz schmilzt bei 170° nach vorangegangenen Sintern. Das Analysenpräparat war leider nicht frei von überschüssiger Styphninsäure.

0,1693 g gaben 0,3782 CO_2 und 0,0785 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{O}_8\text{N}_7$	Gef.
C	62,58	60,92
H	5,54	5,19

Absorptionsspektra.

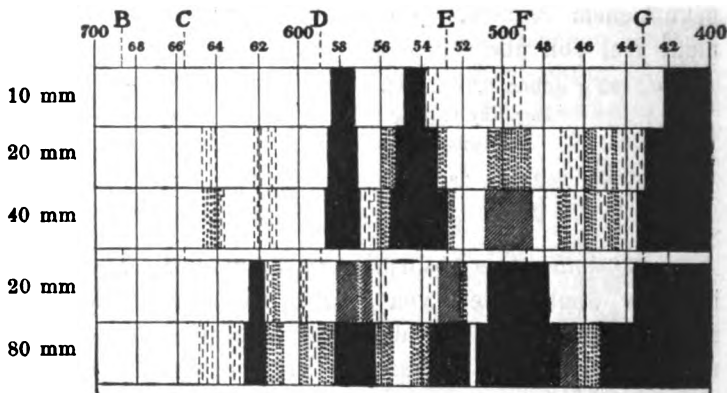
Ätiophyllin. Das Absorptionsspektrum (siehe die Figur) ist sehr ähnlich dem von Pyrrophyllin, namentlich von umkrystallisiertem. Zu den charakteristischen Absorptionsbändern in der gelben und grünen Region tritt noch ein weniger intensives, eigentümlich geripptes Band im Blau. Das Spektrum weist in der sichtbaren Region außer drei schwachen Streifen im Orange die zwei Hauptbänder im Gelb und Grün, ein schwächeres Band beim Übergang von Grün in Blau und das im Blau und Indigo-blau liegende gegliederte Band auf.

Schicht in mm	0,0486 g in 1 Liter Äther ($\frac{1}{1000}$ Mol in 10 Liter)		
	10	20	40
Band I	—	646 640	646 . 640 636
„ II	—	622 619	622 619
„ III	—	614 610	614 610
„ IV	583 — 572	585 — 572	586 — 570
„ V	550 548 — 538 532	559 . 550 — 531 . 527	560 . 555 — 526 . 523
„ VI	504 491	507 . 487	508 ... 486
„ VII	—	{ 471 458 . 454 447 .. 445	{ 472 . 467 460 .. 455 449 ... 445
Endab- sorption	422 —	430 —	434 —

Reihenfolge nach der Intensität: Endabsorption, V, IV, VI, VII, I, II, III.

Ätioporphyrin. Beim Austritt von Magnesium wird das Spektrum in der gelben und grünen Region aufgehellt, während die Absorption im Blau verstärkt wird.

Ätioporphyrin zeigt ein kompliziertes Spektrum, ähnlich dem von Pyrroporphyrin, mit vier starken Bändern, wovon eines im Orange, ein eigentümlich gegliedertes in der



Absorptionsspektrum von Ätiophyllin (oben) und Ätioporphyrin (unten).

gelbgrünen Region, das nächste im Grün, das vierte, stärkste und besonders scharfe im Blau liegt; dazu kommt noch die bedeutende Absorption im Violett.

Schicht in mm	0,0464 g in 1 Liter Äther ($\frac{1}{1000}$ Mol in 10 Liter)		
	10	20	80
Band I	—	—	649. 643
„ II	624 — — 620	624 — 619	} 633 626 — 618 .. 609
„ III	612 609	613. 609	
„ IV	598 593	598 593	598 .. 593
„ V	580. 572	581 ... 572.	} 588. 582 — 563 .. 556
„ VI	568 ... 565 556	569 — — 564 556	
„ VII	{ 533 530 .. 525 ... 523. 518	{ 536 531 — — 522 .. 518	} 545. 538 — 519
„ VIII			
Endab- sorption	505 — 479	507 — 479	514 — 475 ... 463.
	427 —	435 —	452 —

Reihenfolge nach der Intensität: Endabsorption, VIII, VII, II, VI, V, III, IV, I.

Über einige benzylierte Pyrazolkörper und einen eigenartigen Fall von Autoalkylierung;

von P. Jacobson und H. Jost.

[Mitteilung aus dem Laboratorium des Hofmannhauses in Berlin.]

(Eingelaufen am 20. Juli 1913.)

L. Knorr, der erfolgreiche Bearbeiter der Pyrazolgruppe, hat im Jahre 1892 kurz angegeben¹⁾, daß aus Antipyrin beim Erhitzen mit alkoholischem Kali *symm.* Methylphenylhydrazin abgespalten wird, und diese Reaktion 1906 zu einer Darstellungsmethode für symmetrische sekundäre Hydrazine verallgemeinert.²⁾ Mit seiner freundlichen Einwilligung versuchten wir, diese Methode für die Gewinnung des *symm.* Benzylphenylhydrazins³⁾ nutzbar zu machen, dessen wir für gewisse, hier nicht in Betracht kommende Zwecke bedurften.

Wir unterwarfen daher das von Stolz beschriebene *1-Phenyl-2-benzyl-3-methylpyrazolon-(5)*⁴⁾ der Einwirkung von alkoholischem Kali in der Hoffnung, daß es im Sinne folgender Gleichung eine Spaltung zu Phenylbenzyl-

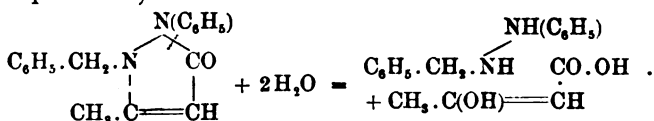
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 771 (1892).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3265 (1906).

³⁾ Bei Inangriffnahme unserer Versuche, die schon einige Jahre zurückliegen, fanden sich in der Literatur über dieses sekundäre Hydrazin nur die Angaben von Michaelis und Hermens [Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 679 (1893)] und von Schlömann [ebenda **26**, 1022 (1893)], von denen die letzteren als offenbar unzutreffend erscheinen mußten. Inzwischen hat O. Schlenk [Journ. prakt. Chem. [2] **78**, 50 (1908)] eine einfache Methode zur Gewinnung des „ β -Benzylphenylhydrazins“ veröffentlicht und es eingehend beschrieben. Ferner zeigten Ponzio und Valente [Gazz. chim. **38** I, 519 (1908)], daß auch die (vorläufigen) Angaben von Michaelis und Hermens irrtümlich waren, gelangten aber in Anlehnung an diese Angaben zu dem gewünschten Körper. Vgl. sodann: G. Goldschmiedt, Gazz. chim. **38** II, 634 (1908). Tiele, diese Annalen **376**, 267 (1910).

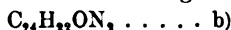
⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **55**, 153 (1897).

hydrazin und Acetessigsäure (bzw. deren weitere Zerfallsprodukte) erleiden würde:

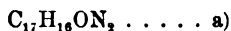


Die Reaktion nahm aber einen *anderen, durchaus unerwarteten Verlauf*; ihn zu schildern, ist der Gegenstand der vorliegenden Mitteilung.

Bei unserem ersten Versuch hielten wir uns an die von Knorr für die Antipyrin-Spaltung angegebenen Bedingungen: 5 stündiges Erhitzen mit starkem alkoholischen Kali auf 130°. Hierbei erhielten wir aus 7 g Methylphenylbenzylpyrazolon nicht weniger als etwa 2 g Anilin, daneben viel Ammoniak. Die Zerlegung war also viel weiter gegangen, als erwünscht war, und wir wählten nunmehr mildere Reaktions-Bedingungen: einstündiges Kochen mit schwächerem alkoholischen Kali im offenen Gefäß. Bei solcher Arbeitsweise bildete sich in ziemlich reichlicher Menge (etwa 25 Proz. des Ausgangsmaterials) ein gut krystallisierender, farbloser, bei 152° schmelzender Körper, für den durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung

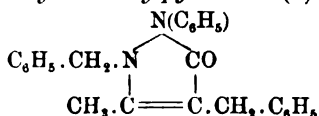


ermittelt wurde, während dem Ausgangsmaterial die Bruttoformel



zukommt. Er war also *nicht durch Spaltung* erzeugt, sondern *im Gegenteil durch Aufbau*. Der Vergleich der beiden Bruttoformeln zeigt, daß man b) aus a) ableiten kann, wenn man sich in a) ein Wasserstoffatom durch ein Benzyl C_7H_7 vertreten denkt.

Diese Erwägung führte zu der Vermutung, daß in dem bei 152° schmelzenden Körper $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ das 1-Phenyl-2,4-dibenzyl-3-methylpyrazolon-(5):



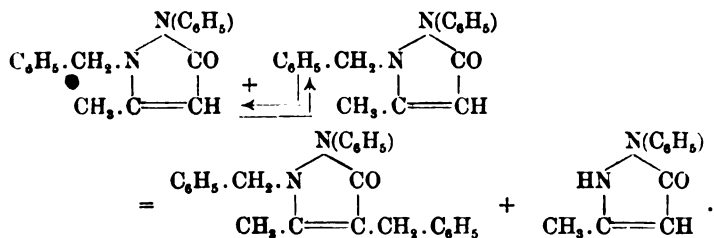
vorliegen möchte, und die weitere Untersuchung wurde nun von dem Gedanken geleitet, hierfür Bestätigungen zu erbringen. Solche ergaben sich

1) in dem Befunde, daß die Verbindung mit Alkyljodiden sich zu Produkten vereinigt, die beim Erhitzen wieder in Alkyljodid und den Ausgangskörper zerfallen und sich als „pseudo-Jodalkylate“ dadurch erweisen, daß auch durch schwaches Alkali aus ihnen sehr leicht das Halogen abgespalten wird;

2) in der Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure bei 130°, durch welche in fast theoretischer Ausbeute Benzylacetone, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, erhalten wurde.

In dem sub Nr. 1 resumierten Verhalten erkennt man die von Knorr¹⁾ als typisch ermittelte Reaktionsweise der am Stickstoff substituierten Pyrazolone gegen Alkylhaloide wieder. Die Spaltung Nr. 2 beweist, daß ein Benzyl der Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ an Kohlenstoff gebunden ist. (Über die sonstigen Produkte dieser Spaltung vgl. den Abschnitt 3 des speziellen Teils.)

So stellte sich also das eigentümliche Ergebnis heraus, daß unter der Einwirkung von alkoholischem Kali das 3-Methyl-1-phenyl-2-benzylpyrazolon in eine höhere Benzylierungsstufe übergeht. Das Benzyl, welches nötig ist, um bei einem Molekül diese Umwandlung zu vollziehen, muß natürlich einem anderen Molekül des Methylphenylbenzylpyrazolons entnommen sein, und die nächstliegende Erklärung der Reaktion böte sich in der Gleichung:

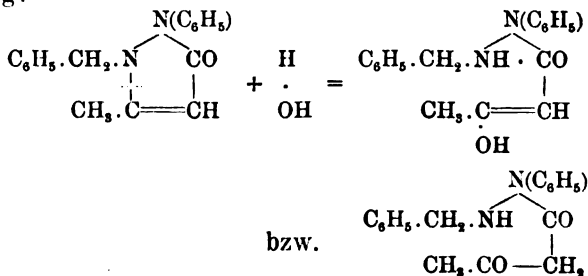


¹⁾ Diese Annalen 293, 1 (1896).

Nach ihr würde das Benzyl eines Moleküls mit einem Wasserstoffatom des anderen seinen Platz tauschen. Allein diese einfachste Deutung kann kaum zutreffen. Denn die Folgerung, zu der sie führt, — Bildung einer äquivalenten Menge 3-Methyl-1-phenylpyrazolon-(5) neben dem Körper vom Schmelzp. 152° — fand sich nicht bestätigt. Dieses Methylphenylpyrazolon ist aber bekanntlich eine so wohlkristallisierbare Substanz, daß es, sofern es gegenwärtig war, sich bei der Durchsuchung der Mutterlaugen wohl zweifellos zu erkennen gegeben hätte (durch besondere Versuche überzeugten wir uns, daß es gegen alkoholisches Kali unter den Bedingungen der Reaktion beständig ist).

Dagegen konnte aus der Mutterlauge in beträchtlicher Menge (etwa 30 Proz. des Ausgangsmaterials) eine andere Substanz gewonnen werden, die sich als das aus der Literatur¹⁾ bekannte *Acetessigsäureanilid*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, herausstellte. Die Bildung dieser Verbindung bietet nun eine Handhabe für die folgende *Erklärung der Reaktion*.

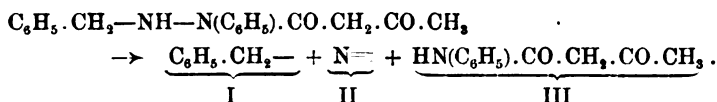
Nimmt man an, daß das alkoholische Kali zunächst eine Aufspaltung des Pyrazolringes²⁾ gemäß der Gleichung:



¹⁾ Vgl.: Knorr, diese Annalen 236, 75 (1886). Roos, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 625 (1888). Knorr, Reuter, ebenda 27, 1169 (1894). R. Behrend, F. C. Meyer, Buchholtz, diese Annalen 314, 216 (1900).

²⁾ Vgl. über ähnliche Spaltungen: Knorr, diese Annalen 328, 78 (1903). Michaelis, Schenk, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3869 (1908).

bewirkt, so erscheint als primäres Reaktionsprodukt das Benzylphenylhydrazid der Acetessigsäure. Nun haben die Untersuchungen über Benzylderivate des Hydrazins gezeigt, daß die Bindung von Benzyl an Stickstoff sich bei diesen Hydrazinen auffallend leicht löst¹⁾; erinnert sei z. B. daran, daß das *as*-Dibenzylhydrazin mit Quecksilberoxyd nicht ein Tetrazon liefert, sondern in Dibenzyl und Stickstoff zerfällt. Andererseits ist bekannt, daß die Pyrazolone, in alkalischer Lösung mit alkylierenden Agenzien behandelt, am Kohlenstoff (in der 4-Stellung) alkyliert werden.²⁾ So erscheint die Annahme recht plausibel, daß jenes Acetessigsäurederivat des Benzylphenylhydrazins im Entstehungszustand als „alkylierendes Agens“ auf noch unverändertes Methylphenylbenzylpyrazolon wirkt und infolge der Abgabe seines Benzyls (I) in das Anilid der Acetessigsäure (III) übergeht:



Als drittes Bruchstück bleibt ein Stickstoffatom übrig, das sich mit dem durch Benzyl verdrängten Wasserstoff des Pyrazolons und den Elementen eines Moleküls Wasser zu Hydroxylamin vereinigen könnte; das Hydroxylamin aber zersetzt sich in dem stark alkalischen Medium unter Bildung von Ammoniak.³⁾ In der Tat wurde bei der Reaktion Bildung von *Ammoniak* in einer Menge, welche einem Molekül NH_3 aus 2 Mol. Pyrazolon annähernd entspricht, beobachtet.

Nach dieser Deutung beruht also die Reaktion:

¹⁾ Vgl.: Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] **62**, 86, 88, 96, 97, 111 (1900); [2] **85**, 39, 140, 143, 161 (1912). Busch, Weiß, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2701 (1900). Wohl, Österlin, ebenda **33**, 2739 (1900).

²⁾ Vgl. Knorr, diese Annalen **238**, 154 (1887).

³⁾ Vgl. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. **11**, 45 ff. (1892).

- a) auf einer Aufspaltung des Pyrazolrings;
- b) auf der Neigung des durch a) gebildeten Säurederivats des Benzylphenylhydrazins, sein Benzyl austreten zu lassen;
- c) auf der Fähigkeit des noch unveränderten Methylphenylbenzylpyrazolons, das nach b) sich vom Stickstoff loslösende Benzyl an sein Methenyl-Kohlenstoffatom zu binden.

Ob man nun dem im Vorstehenden gegebenen Versuch, die Reaktion in ihren einzelnen Phasen darzulegen, zustimmt oder nicht, das Ergebnis der Reaktion besteht jedenfalls darin, *daß in einem Molekül des ihr unterworfenen Körpers das Benzyl vom Stickstoff losgelöst und daß dieses Benzyl von einem zweiten Molekül am Kohlenstoff wieder aufgenommen wird.* Der Körper wirkt also *auf sich selbst als benzylierendes Agens*, und der Vorgang kann demgemäß als „Autobenzylierung“ bezeichnet werden.

Die Erscheinung, *daß eine Verbindung in eine höhere Alkylierungsstufe durch Aufnahme von Alkyl aus Molekülen ihresgleichen übergeht*, ist bei Estern und Äthern mehrwertiger Verbindungen nicht selten. So sei daran erinnert, daß der Oxalsäuremonoäthylester, $\text{HO.CO.CO.OC}_2\text{H}_5$, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck neben anderen Produkten den Oxalsäurediäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.CO.OC}_2\text{H}_5$, liefert.¹⁾ Vor einigen Jahren hat Pollak mehrere ähnliche Fälle bei Äthersäuren aus der älteren Literatur zusammengestellt und ihnen neue hinzugefügt.²⁾ Er faßt sie unter der Bezeichnung „Alkylwanderung“ zusammen. Unter Wanderungen pflegt man nun Vorgänge zu verstehen, bei welchen gewisse Atome oder Atomgruppen *innerhalb des gleichen Moleküls* sich einen anderen Ort suchen; Alkylwanderungen in diesem Sinne — *intramolekulare Wanderungen* — spielen sich

¹⁾ Anschütz, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2413 (1883).

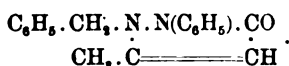
²⁾ J. Pollak, Goldstein, diese Annalen **357**, 161 (1906). Pollak, Feldscharek, Monatsh. **29**, 139 (1907). Vgl. auch Simonsen, Storey, Journ. chem. Soc. **95**, 2107, 2110 (1909).

z. B. bei der Hofmannschen Bildung kernalkylierter Aniline aus *N*-alkylierten ab, ferner bei der Pinakolinumlagerung, bei den von Bamberger untersuchten Umlagerungen der Chinole usw. Hier aber handelt es sich um den intermolekularen Übergang von Alkyl aus einem Molekül in ein anderes Molekül seinesgleichen. Für solche Vorgänge erscheint uns die Bezeichnung „Autoalkylierung“ charakteristischer, die zum Ausdruck bringt, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen ein Teil der Verbindung durch einen anderen alkyliert wird.

Die eben erwähnten Autoalkylierungen von Estern und Äthern verlaufen bei höheren Temperaturen (Prozessen der trocknen Destillation) und bewirken Lösung des Alkyls von Sauerstoff und Wiederanknüpfung an ein anderes Sauerstoffatom. Bei unserem Fall dagegen wird ein Alkyl vom Stickstoff getrennt und von Kohlenstoff gebunden, und die Reaktion spielt sich bei gelinder Wärme ab. Es ist uns nicht erinnerlich, daß ein ähnliches Beispiel in der Literatur enthalten ist.¹⁾

Spezieller Teil.

1. Darstellung, Eigenschaften und Struktur des 3-Methyl-1-phenyl-2-benzylpyrazolons-(5),



Die Benzylierung des 3-Methyl-1-phenylpyrazolons-(5) wurde nach den Angaben von Stolz²⁾ vorgenommen; für die Aufarbeitung erwies es sich als zweckmäßig, die Schmelze nicht mit Wasser allein, sondern unter Zusatz von Salzsäure auszukochen. Die Angaben von Stolz über die Eigenschaften des benzylierten Pyrazolons können wir bestätigen; hinzuzufügen ist ihnen, daß es

¹⁾ Über intermolekulare Alkylverschiebung von Stickstoff zu Stickstoff vgl.: Decker, v. Fellenberg, diese Annalen **364**, 14 (1908). — Decker, Becker, ebenda **395**, 340 (1913).

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **55**, 153 (1897).

gewisse Neigung besitzt, in ein wohlkristallisierbares *Hydrat* $C_{17}H_{16}ON_2 + H_2O$ überzugehen.

Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen gestaltete sich unsere Arbeitsweise folgendermaßen:

100 g Methylphenylpyrazolon werden mit 65 g Benzylchlorid 12 Stunden im Ölbad auf 120° erhitzt. Die Schmelze wird dreimal mit je 4 Liter Wasser unter Zusatz von Salzsäure ausgekocht. Man filtriert heiß, macht mit Natronlauge alkalisch und sättigt mit Kochsalz; beim Erkalten erhält man dann aus jedem der drei Auszüge reichliche Krystallanschüsse, die bei etwa 83° schmelzen und nicht frei von anorganischer Substanz sind. Man saugt ab, schüttelt das Filtrat mit Benzol aus und verwendet darauf diese Benzolauszüge warm zur Lösung jener, zuvor an der Luft getrockneten Krystallanschüsse. Die Benzollösung läßt man über Nacht unter Zusatz von trockenem Natriumsulfat stehen; dann filtriert man sie, dampft ein, bläst zum Schluß trockne Luft zur Verreibung des Benzols durch und gießt den heißen Rückstand in etwa 125 ccm reinen warmen Essigester. Als bald fällt nun das wasserfreie Methylphenylbenzylpyrazolon in feinen Krystallen vom Schmelzp. 119° aus; die Essigester-Mutterlauge ergibt noch eine zweite Krystallisation. Gesamtausbeute etwa 50 g.

Bei langsamer Krystallisation in Gefäßen, die der Luft nicht zu viel Zutritt lassen, erhält man sowohl aus Essigester wie aus Benzol die *wasserfreie Verbindung* in großen klaren Krystallen, an denen nach dem Trocknen im Exsiccator der Schmelzp. 119° beobachtet wird. Läßt man aber die Benzollösung an der Luft abdunsten, so werden die glashellen Tafeln durch Wasseranziehung trübe und zeigen dann einen unscharfen, niedrigeren Schmelzpunkt.

Das *Hydrat* $C_{17}H_{16}ON_2 + H_2O$ gewinnt man durch Umkrystallisieren aus feuchtem Essigester oder Benzol in plattenförmigen Krystallen. Es bildet sich auch, wenn man die aus Benzol erhaltenen großen Krystalle der

wasserfreien Verbindung pulvert und das Pulver einige Zeit an der Luft liegen läßt. Es schmilzt scharf bei 83°. Im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure gibt es sein Wasser ab, ebenso durch Schmelzen und Erhitzen auf etwa 130°.

Analysen: I. der aus Essigester krystallisierten, 2 Tage über P_2O_5 getrockneten Substanz;

II. der aus trockenem Benzol krystallisierten und 5 Minuten an der Luft getrockneten Substanz.

I. 0,2377 g gaben 0,6717 CO_2 und 0,1349 H_2O .

0,2237 g „ 21,2 ccm Stickgas bei 16° u. 756 mm Druck.

II. 0,2003 g „ 0,5682 CO_2 und 0,1173 H_2O .

0,2208 g „ 21,3 ccm Stickgas bei 18,5° u. 754 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{17}H_{16}ON_2$	I	II
C	77,30	77,10	77,30
H	6,07	6,37	6,58
N	10,61	10,94	10,95

Analyse: III. der aus Benzol krystallisierten und 2 Tage an der Luft gelagerten Substanz.

III. 0,2352 g gaben 0,6181 CO_2 und 0,1408 H_2O .

0,2821 g „ 24,9 ccm Stickgas bei 18° u. 764 mm Druck.

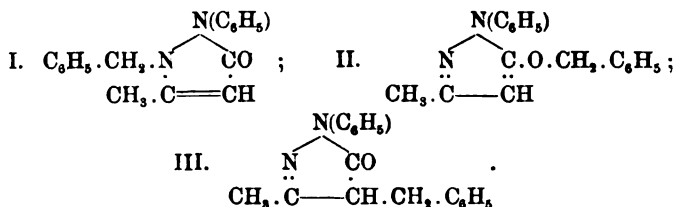
	Ber. für $C_{17}H_{16}ON_2 + H_2O$	Gef.
C	72,30	71,70
H	6,38	6,73
N	9,93	10,20

Molekulargewichtsbestimmung der wasserfreien Substanz: In 21,94 g Benzol bewirkten 0,3990 g eine Gefrierpunktsdepression von 0,345°, 0,5324 g eine solche von 0,460°. M ber. 264, gef. 269, 269 (bei Mol.-Depr. 51).

Der im voranstehenden näher charakterisierte „Stolz'sche Körper“ entsteht durch Einführung eines Benzyls in das Methylphenylpyrazolon. Nun kommen nach den eingehenden Untersuchungen von Knorr¹⁾ für den Eintritt von Alkyl in das Molekül dieser Verbindung drei Möglichkeiten in Betracht: Alkylierung am Stickstoff, am Sauerstoff oder am Kohlenstoff. Für das Benzyl-

¹⁾ Vgl. Knorr, diese Annalen 238, 160 (1887); Ber. d. d. chem. Ges. 28, 706 (1895).

derivat könnten also die drei folgenden Formeln aufgestellt werden:



Stolz, für den die Verbindung nur untergeordnete Wichtigkeit hatte, schreibt ihr die Formel I zu, welche auch angesichts der gewählten Benzylierungs-Bedingungen von vornherein als die wahrscheinlichste betrachtet werden durfte. Für uns aber schien es — nach den eigentümlichen, in der Einleitung dargelegten Ergebnissen — nötig, die *Richtigkeit dieser Strukturformel*¹⁾ *noch besonders zu erweisen*. Diesem Zweck dienten die folgenden Versuche.

Zunächst kann angeführt werden, daß die Verbindung beim *Erhitzen mit Phosphoroxychlorid* in Benzylchlorid und 3-Methyl-1-phenyl-5-chlorpyrazol gespalten wird.²⁾

5 g Stolzscher Körper und 4,5 g Phosphoroxychlorid wurden 9 Stunden am Steigrohr auf 140—150° (Badtemperatur) erhitzt. Das dickflüssige, klare Reaktionsprodukt wurde mit warmem Wasser zwecks Zersetzung des unverbrauchten Oxychlorids behandelt, dann mit Äther ausgeschüttelt.³⁾ Aus der ätherischen Lösung erhielt man ein ziemlich dünnflüssiges Öl, aus dem durch Fraktionierung neben einem geringen Vorlauf und einem

¹⁾ Bei unserer Prüfung handelt es sich lediglich um die Frage, ob das Benzyl an *N*, *O* oder *C* gebunden ist, nicht um eine Auswahl zwischen Pyrazolon- und Phenolbetain-Formulierung; vgl. dazu: Knorr, diese Annalen 328, 78 (1903). Michaelis, diese Annalen 339, 134 (1905).

²⁾ Vgl. dazu das Verhalten des Antipyrins: Michaelis, Pasternack, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2398 (1899). Knorr, diese Annalen 328, 86 (1903).

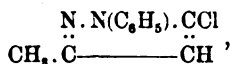
³⁾ Die hierbei noch zurückbleibende, saure, wäßrige Lösung enthält noch unveränderten „Stolzchen Körper“.

etwas erheblicheren Rückstand eine von 170—200° übergehende Fraktion A (etwa 0,7 g) und eine um 250° destillierende Fraktion B (etwa 1,6 g) gewonnen wurden. Erstere erwies sich als *Benzylchlorid*, das mit etwas Methylphenylchlorpyrazol verunreinigt war (Ber. für C₇H₇Cl: 28,1 Cl; gef. 26,3 Cl, 0,4 N), aber leicht durch Überführung¹⁾ in das bei 67° schmelzende Benzyl-disulfid — mittelst alkoholischer Kaliumhydrosulfidlösung und nachfolgender Oxydation mit Kaliumferricyanid — identifiziert werden konnte. Der Hauptbestandteil der Fraktion B wurde als *3-Methyl-1-phenyl-5-chlorpyrazol* durch Darstellung des *Chloroplatinats* erkannt, das genau der Beschreibung von Michaelis und Pasternack²⁾ entsprach; es wurde in gelben, wasserhaltigen Blättern erhalten, die — bei 100—110° entwässert — unter Schäumen bei 174° schmelzen und das gleiche Verhalten im Gemisch mit einem nach den genannten Autoren aus Antipyrin und POCl₃ gewonnenen Vergleichspräparat zeigten.

0,2304 g verloren durch dreistündiges Trocknen bei 105°
0,0110 g an Gewicht und gaben beim Glühen 0,0534 g
Rückstand.

	Ber. für	Gef.
(C ₁₀ H ₉ N ₂ Cl.HCl) ₂ PtCl ₄ + 2H ₂ O		
H ₂ O	4,38	4,78
Pt	23,36	23,20

Durch die Bildung des 3-Methyl-1-phenyl-5-chlorpyrazols,



kann die Formel III (S. 204) als ausgeschlossen gelten, die überhaupt kaum in Betracht kommen konnte, da eine Verbindung dieser Struktur³⁾ aus Benzylacetessig-

¹⁾ Vgl. Märcker, diese Annalen 136, 75, 86 (1865).

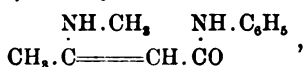
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2404 (1899).

³⁾ Vgl.: Walker, Am. chem. Journ. 16, 442 (1894). Stolz, Journ. prakt. Chem. [2] 55, 152 (1897). Michaelis, Voss, Greiss, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1307 (1901). Michaelis, Preuner, diese Annalen 339, 156 (1905).

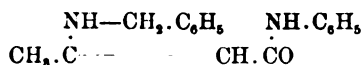
ester und Phenylhydrazin dargestellt worden ist und andere Eigenschaften besitzt.

Aber zwischen den Formeln I und II war dadurch keine Entscheidung getroffen. Wir versuchten nun zunächst, die Verbindung der Formel II durch *Kondensation von Acetessigsäurebenzylester*¹⁾ mit *Phenylhydrazin in saurer Lösung* zu gewinnen, also unter solchen Bedingungen, mittelst welcher die Bereitung von 3-Methyl-1-phenyl-5-äthoxypyrazol aus Acetessigsäureäthylester gelingt.²⁾ Aber der Versuch führte nicht zum Ziel; es wurde nur das bekannte 3-Methyl-1-phenylpyrazolon erhalten.

Dagegen konnte ein entscheidender Beweis dafür, daß im Sinne von Formel I das Benzyl an Stickstoff haftet, durch *Abspaltung von Benzylamin* erbracht werden. Hierfür boten eine Handhabe die Versuche, welche über die *Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd* in Toluol auf Antipyrin vorliegen³⁾ und zeigen, daß aus dem Antipyrin hierbei nach Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser das β -Methylaminocrotonsäureanilid,



entsteht, welches mit Säuren Methylamin und Anilin abspaltet. Analog durfte man erwarten, aus einem Körper der Formel I (S. 204) die beiden Stickstoffatome als *Benzylamin und Anilin* abspalten zu können. Dies konnte in der Tat durch den Versuch — unter Verzicht auf die Isolierung des Zwischenproduktes



— erreicht werden.

¹⁾ Seine Darstellung gelingt sehr gut nach Bacon u. Shackle, Am. chem. Journ. **33**, 79 (1905).

²⁾ Vgl.: Stolz, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 632 (1895). Knorr, ebenda **28**, 710 (1895).

³⁾ Knorr, Taufkirch, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 768 (1892). Brühl, ebenda **25**, 395, 1871 (1892).

Man erhitzte 5 g „Stolzsches Körper“ in 40 ccm Toluol mit 0,9 g Natrium mehrere Stunden unter Einleiten von Kohlendioxyd, wobei allmählich unter Dunkelfärbung ein Niederschlag entstand, das Natrium aber nicht vollständig verbraucht wurde. Als nun mit Eis geschüttelt wurde, bildete sich eine trübe, wäßrige Lösung, in der sich eine ölige bis pastenartige Ausscheidung zu Boden setzte.¹⁾ Die Lösung mitsamt der Paste wurde mit verdünnter Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, worauf man alkalisch machte und die gebildeten Basen mit Wasserdampf abblies. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und lieferte nun beim Eindampfen ein Salzgemisch (1 g), das unserer Erwartung nach aus salzsaurem Anilin und salzsaurem Benzylamin bestehen sollte. Dementsprechend war es in absolutem Alkohol vollkommen löslich und ließ bei Zersetzung mit Alkali sowohl aliphatisch-aminartigen wie Anilin-Geruch erkennen. Mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann behandelt, gab es ein Rohprodukt vom Schmelzp. 150—158°, das sich durch Krystallisation in Fraktionen vom Schmelzp. 160° und etwa 90° zerlegen ließ (Schmelzpunkt von Benzanilid 160—161°, von Benzoylbenzylamin 105—106°), aus dem aber das gewünschte Benzoylbenzylamin nicht rein abgeschieden werden konnte. Daher wurde bei einem neuen Versuch jenes, die Basen enthaltende Destillat nicht mit Salzsäure übersäuert, sondern genau gegen Lackmuspapier neutralisiert (Verbrauch auf 5 g „Stolzsches Körper“: 1,2 ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure) und darauf eingedampft, wobei wir — da salzsaures Benzylamin neutral, salzsaures Anilin aber sauer reagiert — erwarteten, nunmehr unter Verflüchtigung des Anilins einen Rückstand von ziemlich reinem

¹⁾ Die obenauf schwimmende Toluolschicht enthält noch unveränderten Stolzsches Körper. Sie hinterließ einen Sirup, der beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit Alkali keine flüchtigen Basen entweichen ließ, also für unseren Zweck nicht in Betracht kam.

salzsauren Benzylamin zu erhalten. In der Tat wurde aus diesem Rückstand ein Benzoylierungsprodukt gewonnen, das im rohen Zustand bei 102° , nach dem Umkrystallisieren bei 106° schmolz, diesen Schmelzpunkt im Gemisch mit *Benzoylbenzylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, beibehielt und auch den geforderten Stickstoffgehalt besaß.

0,2205 g gaben 13,5 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{13}ON$	Gef.
N	6,64	6,99

2. Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf das 3-Methyl-1-phenyl-2-benzylpyrazolon-(5).

Wir nahmen diese Reaktion, deren Verlauf im allgemeinen Teil besprochen ist, unter folgenden Bedingungen vor:

40 g Methylphenylbenzylpyrazolon wurden mit einer Lösung von 20 g Ätzkali in 120 ccm 96 prozentigem Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht.

Während der Reaktion bemerkt man Ammoniakgeruch. Die Aufarbeitung der gelbgefärbten Lösung geschah meist in folgender Weise.

Durch Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung erhält man direkt einen etwa 7 g betragenden Krystallanschuß der bei 152° schmelzenden Verbindung, welche — wie im allgemeinen Teil erörtert wurde — 3-Methyl-1-phenyl-2,4-dibenzylpyrazolon-(5) ist und im nächsten Abschnitt genauer beschrieben wird. Leitet man durch das Filtrat hiervon einen Wasserdampfstrom zur Vertreibung des Alkohols, so entweicht wiederum reichlich Ammoniak, und im Rückstand verbleibt eine trübe alkalische Lösung, in der sich ein beim Abkühlen allmählich ziemlich festwerdendes Öl befindet. Schüttelt man diese Lösung samt dem Öle mit Äther durch, so gewinnt man eine klare, alkalisch-wäßrige Flüssigkeit A, aus der sich, wie unten dargelegt wird, das Acetessig-

säureanilid abscheiden läßt. Aus der ätherischen Lösung lassen sich noch 2—3 g der Verbindung vom Schmelzpunkt 152° isolieren, während der Hauptanteil der in ihr gelösten Stoffe (etwa 16 g) in Form eines dicken Öles zurückblieb und nicht in krystallisierbare Bestandteile zerlegt werden konnte.

Das während der Reaktion und nachher beim Durchleiten von Wasserdampf entweichende *Ammoniak* wurde bei einigen Versuchen aufgefangen und durch Titration bestimmt. Es ergab sich, wenn der beobachtete Salzsäureverbrauch auf Ammoniak berechnet wurde, Bildung von 1,2 g Ammoniak, während die theoretische Menge 1,3 g beträgt, wenn aus 2 Mol. Methylphenylbenzylpyrazolon 1 At. Stickstoff als Ammoniak austritt (vgl. den allgemeinen Teil). Daß die entweichende flüchtige Base im wesentlichen aus Ammoniak besteht, wurde durch Titration ihres Hydrochlorids mit Silbernitrat bestätigt, auch dadurch, daß dieses Hydrochlorid zum weitaus größten Teil sich als unlöslich in absolutem Alkohol erwies.

Wenn man die durch Ausäthern klar gewordene alkalische Lösung A (s. oben) mit verdünnter Schwefelsäure schwach ansäuert, trübt sie sich milchig. Schüttelt man nun wiederum mit Äther aus, so gewinnt man eine ätherische Lösung, die nach dem Abdampfen ein bald krystallinisch erstarrendes Öl (13 g) hinterläßt. Durch Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin wurde diese Substanz in farblosen großen Blättern, aus heißem Wasser in mikroskopischen Stäbchen erhalten. Sie schmolz bei 83° und erwies sich als das *Acetessigsäureanilid*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (vgl. den allgemeinen Teil). Wir stellten dies fest, indem wir zum Vergleich nach Knorr¹⁾ diese Verbindung aus Acetessigester und Anilin darstellten²⁾ und an beiden Präparaten

¹⁾ Diese *Annalen* 236, 75 (1886).

²⁾ Hierbei fanden wir es zweckmäßig, 4 Stunden auf 110° zu erhitzen, während in der Vorschrift etwas höheres Erhitzen angegeben ist.

- a) den gleichen Schmelzpunkt (83—84°),
- b) die gleiche dunkelviolette Eisenreaktion,
- c) den gleichen Schmelzpunkt (124°, auch Mischschmelzpunkt) des durch Hydroxylamin entstehenden Oxims¹⁾ $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,
- d) den gleichen Zersetzungspunkt (etwa 209° des Kupfersalzes²⁾ (auch beim Gemisch der beiden Präparate)

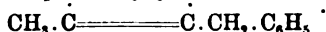
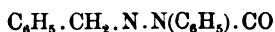
beobachteten. Dagegen konnten wir die in der früheren Beschreibung angegebene²⁾ Fähigkeit, ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung zu reduzieren, weder an der nach Knorr dargestellten Probe wiederfinden, noch an dem Produkt unserer Reaktion; bei beiden Präparaten erfolgte erst nach tagelangem Stehen Abscheidung eines Pulvers.

Insgesamt erhielten wir also aus 40 g Methylphenylbenzylpyrazolon:

- 10 g reines Methylphenyldibenzylpyrazolon (Schmelzpunkt 152°),
- 13 g rohes Acetessigsäureanilid (Schmelzp. 83—84°), etwa 1,2 g Ammoniak,
- etwa 16 g öliges, alkaliunlösliches Produkt, das nicht charakterisiert werden konnte.

3. *Eigenschaften, Verhalten und Struktur des bei 152° schmelzenden Reaktionsproduktes:*

3-Methyl-1-phenyl-2,4-dibenzylpyrazolon,



Die Verbindung krystallisiert aus heißem Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen, schmilzt bei 152° und löst sich sehr leicht in Benzol, Eisessig, Chloroform, heißem Alkohol (1 g in 4,5 ccm), ziemlich in warmem Äther, wenig in kaltem Äther, fast gar nicht in siedenden

¹⁾ Knorr, Reuter, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1169 (1894).
R. Schiff, ebenda **28**, 2731 (1895).

²⁾ Knorr, diese Annalen **236**, 76 (1886).

dem Wasser und siedendem Petroläther. In kalter, verdünnter Salzsäure und in warmer verdünnter Schwefelsäure löst sie sich; aus diesen Lösungen wird sie durch Alkali wieder gefällt. Die in verdünntem Alkohol suspendierte Substanz gibt mit Eisenchloridlösung zunächst kaum Färbung; beim Erwärmen entsteht eine gelbe Lösung. Nitrit ruft in der sauren Lösung keine Färbung hervor.

0,1893 g gaben 0,5655 CO₂ und 0,1017 H₂O.
 0,1299 g „ 0,3906 CO₂ „ 0,0714 H₂O.
 0,2316 g gaben 16,35 ccm Stickgas bei 17° u. 753,5 mm Druck.
 0,1361 g „ 9,7 ccm „ „ 20° „ 756 mm „ .

	Ber. für C ₂₄ H ₂₂ ON ₂	Gef.	
C	81,36	81,35	81,95
H	6,22	6,03	6,16
N	7,92	8,12	8,11

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1233 g bewirkten in 18,07 g Benzol eine Gefrierpunktsdepression von 0,11°; 0,2392 g in 15,96 g Benzol eine solche von 0,235°.

M ber. 354, gef. 317, 326 (Mol.-Depr. 51).

Mit Pikrinsäure liefert die Verbindung in alkoholischer Lösung ein *Pikrat*, daß bei 185° sintert und bei 186,5° schmilzt. Es krystallisiert aus siedendem Alkohol (1 g löst sich in 40 ccm) in gelben Blättchen, die zu kugeligen Aggregaten verwachsen sind, und wird von wäßrig-alkoholischem Ammoniak leicht zerlegt.

0,2151 g gaben 0,4894 CO₂ und 0,0804 H₂O.
 0,1552 g „ 16,5 ccm Stickgas bei 10,5° u. 754 mm Druck.
 0,1493 g „ 16,3 ccm „ „ 18° „ 761 mm „ .

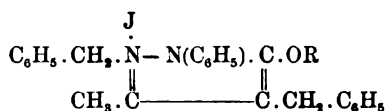
	Ber. für C ₃₀ H ₂₆ O ₆ N ₅	Gef.	
C	61,80	62,10	
H	4,29	4,20	
N	12,00	12,55	12,57

Pikrinsäurebestimmung: 1,0353 g gaben bei Zersetzung mit Ammoniak 0,4544 g Ammoniumpikrat.

Pikrinsäure ber. 39,27, gef. 40,80.

Kommt der Verbindung die ihr zugeschriebene Konstitution zu, so war nach den Untersuchungen von

Knorr¹⁾ zu erwarten, daß sie die Fähigkeit besitzt, *Alkyljodide* RJ zu „pseudo-Jodalkylaten“ von der Struktur



anzulagern, die sowohl beim Schmelzen wie auch bei der Zersetzung mit wäßrigen Alkalien unter Abspaltung von J und R wieder die ursprüngliche Verbindung zurückliefern. Die im folgenden beschriebenen Versuche zeigen, daß diese Erwartung bezüglich des Äthyljodid-Produktes vollkommen bestätigt wurde, während das Methyljodid-Produkt gegen Alkali ein etwas anderes, aber der angenommenen Struktur nicht widersprechendes Verhalten zeigte.

Das „pseudo-Jodmethylat“ — rationell als *2-Jodbenzylat des 3-Methyl-1-phenyl-4-benzyl-5-methoxy-pyrazols* zu bezeichnen — wurde durch siebenstündiges Erhitzen von 2 g des bei 152° schmelzenden Körpers $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ mit 2–3 ccm Methyljodid auf 100° bereitet. Das zu einem Krystallbrei erstarrte Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol verrührt, abgesaugt und wiederholt mit kaltem Alkohol digeriert; so ergeben sich 2,6 g des Additionsproduktes. Dieses krystallisiert aus heißem Alkohol in hellgelben Prismen, zersetzt sich bei 234° unter Blasenwerfen und löst sich in siedendem Alkohol schwer. Von viel siedendem Wasser wird es gelöst; doch tritt hierbei partielle Zersetzung ein. Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert, bei 100° und dann im Vakuum getrocknet.

0,2063 g gaben 10,3 ccm Stickgas bei 10° u. 771,5 mm Druck.

0,218 g „ 0,1036 AgJ.

	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{J}$	Gef.
N	5,66	6,03
J	25,45	25,50

Das *pseudo-Jodäthylat* bildet sich nicht so glatt. Am besten erhielten wir es durch 18stündiges Erhitzen von

¹⁾ Diese Annalen **293**, 1 (1896).

2 g der Verbindung $C_{24}H_{22}ON_2$ mit 3 ccm Äthyljodid auf 120° . Man findet dann 1 g große, graugelbe, an der Oberfläche blinde Krystalle abgeschieden; nach dem Verreiben und mehrfachen Waschen mit kaltem Alkohol stellt das Produkt ein gelbes krystallinisches Pulver dar, das sich bei 232° dunkelgelb, später dunkelbraun färbt, von 240° ab sintert, bei etwa $258\text{--}260^\circ$ zu einer dicken, dunklen Flüssigkeit schmilzt und sich bei etwa 275° unter Blasenwerfen zersetzt. Bei der Krystallisation aus heißem Alkohol tritt partielle Zersetzung ein. Das Produkt konnte daher keiner weiteren Reinigung unterworfen werden und lieferte bei der Analyse keine scharfen Zahlen.

	Ber. für $C_{24}H_{22}ON_2J$	Gef.
N	5,49	4,68
J	24,90	26,21

Beide Verbindungen liefern beim *Erhitzen* die Verbindung vom Schmelzp. 152° , aus der sie entstanden sind, wieder zurück; das Jodmethylat oberhalb 234° , das Jodäthylat bei $280\text{--}330^\circ$. In beiden Fällen wurde die Identität des durch Krystallisation aus Alkohol gereinigten Erhitzungsproduktes mit dem Ausgangskörper durch Mischschmelzpunkt erwiesen.

Ebenfalls erhält man den Ausgangskörper wieder, wenn man das *Jodäthylat* in warmem $1/2$ -normalen alkoholischen *Kali* löst, abkühlt und nun Wasser bis zur beginnenden Trübung zusetzt. Es scheiden sich wiederum Blättchen vom Schmelzp. 152° ab, die den gleichen Schmelzpunkt im Gemisch mit dem Ausgangskörper zeigen, und deren Zusammensetzung endlich auch noch analytisch kontrolliert wurde (gef. C 81,7, H 6,41).

Auch das *Jodmethylat* wird durch alkoholisch-wäßriges *Kali* sofort entjodet, liefert aber *nicht den Ausgangskörper* selbst zurück, sondern *eine ihm in der Zusammensetzung zwar nahestehende, aber deutlich von ihm verschiedene Verbindung*. Gibt man nämlich zu der gelben alkoholischen Lösung des Jodmethylats wäßrige

Kalilauge, so erfolgt sofort Entfärbung; versetzt man nun bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, so erhält man ein Netzwerk feiner weißer Nadelchen. Die aus Alkohol oder Benzol umkrystallisierte Substanz sintert bei 148° und ist (bei langsamem Erhitzen) bei 149° klar geschmolzen; ihr Gemisch mit der bei 152° schmelzenden Verbindung $C_{24}H_{22}ON_2$ sintert aber schon bei 120° und ist bei 130° geschmolzen. Sie ist in warmem Alkohol und Benzol leicht, in kaltem Alkohol und Benzol ziemlich, in siedendem Petroläther und Wasser fast gar nicht löslich; auch durch heiße verdünnte Salzsäure oder heiße verdünnte Natronlauge erfolgt kaum Lösung. Die Verbindung wird in einer Ausbeute von 2 g aus 3 g Jodmethylat erhalten.

Analysen der bei 100° , dann im Vakuum getrockneten Substanz:

0,2213 g gaben 0,6364 CO_2 und 0,1244 H_2O .

0,1465 g „ 0,4231 CO_2 „ 0,0847 H_2O .

0,1657 g „ 0,4777 CO_2 „ 0,0915 H_2O .

0,2148 g „ 14,7 ccm Stickgas bei 16° und 768 mm Druck.

0,1918 g „ 13,2 ccm „ „ 20° „ 773 mm „ .

Gefunden:	C	78,30	78,70	78,50
	H	6,32	6,48	6,39
	N	8,06	8,03	

Molekulargewichtsbestimmung: In 16,82 g Benzol brachten 0,1224 g eine Gefrierpunktsdepression von $0,110^{\circ}$ hervor; in 12,96 g Benzol 0,2586 g: $0,275^{\circ}$; in 18,85 g Benzol 0,2586 g: $0,185^{\circ}$.

M gefunden: 338 370 378 (Mol.-Depr.: 5!).

Aus den untereinander recht gut übereinstimmenden Analysenwerten können wir nicht eine plausible Formel für dieses in so guter Ausbeute entstehende und durchaus einheitlich aussehende Reaktionsprodukt ableiten. Allenfalls paßt die Formel $C_{48}H_{46}O_3N_4$ (Berechnet: C 79,30; H 6,40; N 7,70), nach der ein Hydrat $2C_{24}H_{22}ON_2 + H_2O$ der bei 152° schmelzenden Verbindung vorliegen könnte. Aber abgesehen davon, daß die Molekulargewichtsbestimmung dieser Annahme widerspricht, konnte auch durch Erhitzen keine Bestätigung dafür erbracht

werden. Denn als die Substanz 10 Stunden auf 115 bis 120°, dann 5 Stunden auf 125° erhitzt worden war, ergab sich weder eine Gewichtsabnahme noch eine Veränderung des Schmelzpunkts (148°).

Erwärmt man diese bei 148° schmelzende Substanz in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Pikrinsäure (auf 1 Mol. $C_{48}H_{46}O_3N_4$ berechnet) einige Zeit auf dem Wasserbade und engt dann etwas ein, so erfolgt reichliche Krystallabscheidung eines *Pikrats*, das aus heißem Alkohol in großen, glänzenden, gelben Blättern krystallisiert und bei 176° schmilzt. Es ist schwerer löslich in siedendem Alkohol (1 g in 100 ccm) als das Pikrat der bei 152° schmelzenden Verbindung $C_{24}H_{22}ON_2$ (vgl. S. 211), wird von wäßrig-alkoholischem Ammoniak schwerer als dieses zerlegt und liefert dabei wieder die bei 148° schmelzende Substanz zurück.

0,2063 g gaben 0,4748 CO_2 und 0,0833 H_2O .

0,1715 g „ 19,5 ccm Stickgas bei 19° u. 754,5 mm Druck.

0,1217 g „ 13,85 ccm „ „ 17,5° „ 762,5 mm „ .

Gefunden: C 62,75, H 4,52. N 12,90, 13,15.

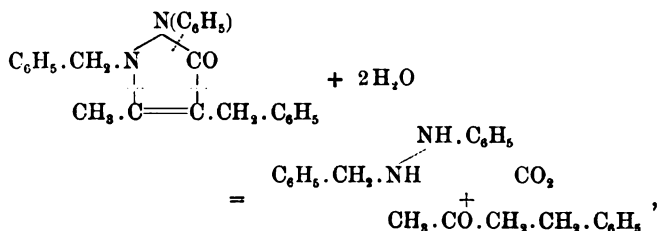
Versuche zur Aufklärung dieses aus dem Jodmethylat durch Alkali entstehenden Körpers unterblieben, da sie von dem Plan unserer Untersuchung zu sehr ablenkten, und da das Verhalten des Jodäthylats genügend die Analogie unserer Verbindung $C_{24}H_{22}ON_2$ mit den von Knorr untersuchten Pyrazolonen dartat.

Wir suchten nunmehr, die von uns angenommene *Struktur der Verbindung* $C_{24}H_{22}ON_2$ noch durch Verfolgung ihrer *Spaltungen* zu stützen.

Gegen *Phosphoroxchlorid* erwies sie sich als sehr beständig. — Durch längeres Kochen mit starkem *alkoholischen Kali* konnte sie vollständig zersetzt werden; doch wurden — abgesehen von einer nicht unbedeutenden Menge Benzoesäure (vgl. dazu unten) — keine gut charakterisierten Spaltungsprodukte erhalten.

Ein entscheidendes Resultat aber wurde beim Erhitzen mit 10 prozentiger *Schwefelsäure* erzielt, wobei Bil-

dung von Benzylaceton, Ammoniak, Anilin und Benzoesäure nachgewiesen werden konnte. Die Spaltung wird durch die Gleichung:



veranschaulicht; das hiernach neben Kohlendioxyd und Benzylaceton zu erwartende *symm.* Phenylbenzylhydrazin erleidet infolge der Unbeständigkeit der Bindung von Benzyl an Hydrazinstickstoff (vgl. S. 199) weitere Zersetzung. In der Tat konnten wir uns davon überzeugen, daß das nach Schlenck (vgl. Fußnote 3, S. 195) dargestellte *symm.* Phenylbenzylhydrazin beim Erhitzen mit 10 prozentiger Schwefelsäure Ammoniak, Anilin, Benzaldehyd und Benzoesäure (letztere wohl durch Oxydation aus dem Aldehyd während der Aufarbeitung entstehend) liefert, — also die gleichen Spaltungsprodukte, welche aus unserem Körper vom Schmelzp. 152° außer dem Benzylaceton sich bilden.

Spaltung des Körpers vom Schmelzp. 152°. Je 1 g wurde mit je 80 g 10 prozentiger Schwefelsäure im Rohr 9 Stunden auf 130° erhitzt. Das aus mehreren Röhren vereinigte, süßlich riechende Produkt — eine klare Flüssigkeit auf deren Oberfläche Öltropfen schwimmen, — wurde mit Wasserdampf destilliert (Destillat A). Die hierbei zurückbleibende saure Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und nun wieder der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Destillat B aufgesammelt wurde.

Das Destillat A machten wir mit Soda schwach alkalisch und ätherten es dann aus; als es nun eingeeengt und dann wieder angesäuert wurde, schied sich *Benzoesäure* — erkannt durch den Schmelzp. 122° (auch im Gemisch mit Benzoesäure) — ab. Der aus der sodaalka-

lischen Lösung erhaltene ätherische Auszug aber hinterließ nach dem Verjagen des Äthers eine bedeutende Menge (2,3 g aus 6 g Verb. vom Schmelzp. 152°) eines farblosen, angenehm riechenden Öles, das fast vollständig bei etwa 225° siedet. In ihm liegt das *Benzylaceton* vor; es liefert beim Schütteln mit Natriumbisulfidlösung eine schneeweiße Krystallmasse, aus der man nach dem Waschen mit Äther und Zerlegen mit konz. Sodalösung das reine Keton erhält. Wir identifizierten es, indem wir es durch Schütteln mit einer wäßrigen Lösung gleicher Teile Semicarbazid-Hydrochlorid und Kaliumacetat in sein *Semicarbazon*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, überführten. Dieses krystallisiert aus wäßrigem Methylalkohol in langen, sternförmig verwachsenen Nadeln, schmilzt bei 148° und ist in Wasser fast unlöslich, in heißem Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich. Mit den gleichen Eigenschaften erhielten wir das *Semicarbazon* aus einem Präparat von Benzylaceton, das nach Ehrlich¹⁾ aus Benzylacetessigester bereitet wurde; das Gemisch schmolz ebenfalls bei 148° . In der Literatur²⁾ ist der Schmelzpunkt mit 136° bzw. 142° und 144° angegeben.

0,0939 g gaben 17,15 ccm Stickgas bei $22,5^{\circ}$ u. 763 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_3$	Gef.
N	20,50	20,62

Das Destillat B, welches die bei der Spaltung gebildeten flüchtigen Basen enthält, gab — mit Salzsäure versetzt und eingedampft — einen Trockenrückstand von 2,1 g (aus 6 g Ausgangsprodukt), der sich als Gemisch von *Ammoniumchlorid* und *salzsaurem Anilin* erwies. Denn der beim Ausziehen mit absolutem Alkohol ungelöst bleibende Teil (0,6 g) gibt beim Erhitzen mit Kalk Ammoniakgeruch und verbraucht bei der Titration

¹⁾ Diese Annalen 187, 14 (1877).

²⁾ Klages, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2313 (1904). Senderens, Bull. Soc. chim. [4] 9, 951 (1911). Bland, J. F. Thorpe, Journ. chem. Soc. 101, 891 (1912).

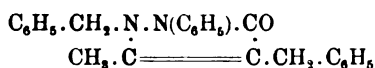
mit Silbernitrat das für Salmiak berechnete Volum Silberlösung. Der in Alkohol lösliche Teil aber liefert, in wäßrigem Alkali mit Benzoylchlorid behandelt, ein Produkt, das direkt bei 160° und nach der Krystallisation aus Alkohol bei 162° schmilzt (Benzanilid); aus den Mutterlaugen konnte noch eine geringe Menge Benzamid (Schmelzp. 127°) gewonnen werden, offenbar weil der Alkohol auch etwas Salmiak aufgenommen hatte. Dagegen wurde kein Anzeichen dafür beobachtet, daß sich Benzylamin unter den gebildeten Basen befindet.

Für die *Spaltung des symm. Phenylbenzylhydrazins* wurden 3,5 g von dessen Hydrochlorid mit 300 g 10 prozentiger Schwefelsäure auf $135\text{--}140^{\circ}$ 7 Stunden erhitzt (verteilt auf zwei Röhren). Der stark nach Benzaldehyd riechende Rohrinhalt wurde analog verarbeitet wie oben. Ein erheblicher Teil war zu einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Masse verharzt. Nur den aus der sauren (A) und dann aus der alkalischen (B) Lösung mit Wasserdampf abtreibbaren Produkten wurde Aufmerksamkeit geschenkt. Destillat A enthielt *Benzaldehyd* (identifiziert als Semicarbazon) neben *Benzoessäure*. Destillat B lieferte 1,2 g Salzgemisch, wovon 0,5 g in absolutem Alkohol unlöslich waren und durch Silbertitration als Ammoniumchlorid identifiziert wurden, während durch Benzoylierung des alkohollöslichen Teiles wieder Benzanilid erhalten werden konnte. Auch hier also war der Stickstoff in Form von *Ammoniak* und *Anilin* ausgetreten, und es ergab sich nicht das geringste Anzeichen für Bildung von Benzylamin.

Erwähnt sei noch, daß wir versuchten, den Körper vom Schmelzp. 152° durch Synthese aufzubauen, und zwar

- a) durch Kondensation von symm. Phenylbenzylhydrazin mit *C*-Benzylacetessigester,
- b) durch Erhitzen von 3-Methyl-1-phenyl-4-benzylpyrazolon (aus Phenylhydrazin + *C*-Benzylacetessigester) mit Benzylchlorid.

Diese Versuche aber führten nicht zu bestimmten Ergebnissen. Wenn es demnach auch nicht gelang, die Formel



für die bei 152° schmelzende Verbindung auf synthetischem Wege zu erhärten, so glauben wir doch, daß die oben beschriebene Spaltung im Verein mit den Versuchen über die Jodalkylate ausreicht, um die Richtigkeit der Auffassung außer Zweifel zu stellen.

Über Eisenverbindungen der Phenole. V.¹⁾

Über Eisenverbindungen der Salicylsäure;

von R. F. Weinland und Alfred Herz.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 13. Juli 1913).

Nachdem einerseits die Fähigkeit der *Phenole*, mit *Eisen komplexe Säuren* zu bilden, durch die Isolierung von Alkalisalzen zweier *Brenzcatechinferrisäuren*, nämlich der *violetten Dibrenzcatechinferrisäure*²⁾ und der *roten Tribrenzcatechinferrisäure*³⁾:



nachgewiesen, und andererseits die Konstitution der Ferriverbindungen der *Benzoesäure*⁴⁾ aufgeklärt worden

¹⁾ Die vorhergehenden Mitteilungen s. Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 148, 1113, 2498 (1912); **46**, 874 (1913).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1113 (1912).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 148 (1912).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2662 (1912).

war — sie stellen *Benzoate* der *Hexabenzooatotriferribase*¹⁾



dar —, haben wir es unternommen, die *Ferriverbindungen* einer *Phenolcarbonsäure*, nämlich der *Salicylsäure*, zu untersuchen.

Reine und krystallisierte Eisensalicylsäureverbindungen sind bis jetzt nur in kleiner Anzahl von Hopfgartner²⁾, sowie von Hantzsch und Desch³⁾ dargestellt und genauer untersucht worden. Wir werden diese Verbindungen jeweils an den für sie in Betracht kommenden Stellen unserer Abhandlung besprechen und ebenso die Beobachtungen anderer Forscher über die beim Versetzen von Salicylsäurelösungen mit Ferrisalzen auftretenden Färbungen. Hier wollen wir nur erwähnen, daß Hantzsch und Desch den von ihnen dargestellten Körper für eine Ferrisalicylsäure halten, während Hopfgartner über die Konstitution seiner Verbindungen sich nicht ausspricht. Die ältere Literatur findet sich in der Abhandlung von Hopfgartner sehr gut zusammengestellt, wir möchten daher hier darauf verweisen. Dort sind auch die bis jetzt geäußerten Vermutungen über das Wesen der bekannten Salicylsäure-Eisenreaktion angeführt.

Wir haben gefunden, daß die Salicylsäure als Phenolcarbonsäure sowohl *Ferrisalicylsäuren* als eine *Ferrisalicylatobase* zu bilden vermag, und daß sich auf Grund dieser Fähigkeit der Salicylsäure sämtliche früher von anderen und jetzt von uns dargestellten Eisensalicylsäureverbindungen sowie die Salicylsäure-Eisenreaktion befriedigend erklären lassen.

Wir werden im folgenden zunächst die beiden *Säuren*, die die *Salicylsäure mit Eisen* bildet, sowie eine interessante *Säure* des *Salicylsäuremethylesters mit Eisen* besprechen.

¹⁾ Die analoge Base liegt den *roten Ferriacetaten* zugrunde.

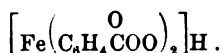
²⁾ Monatsh. 29, 689 (1908).

³⁾ Diese Annalen 323, 20 (1902).

Hierauf werden wir die *Basen* beschreiben, welche die *Salicylsäure*, die *o-Methoxybenzoesäure*, sowie die *m- und p-Oxybenzoesäure* mit *Eisen* bilden. Schließlich wird von Verbindungen die Rede sein, welche *Salze von Salicylatoferrisäuren mit Salicylatoferribasen* vorstellen und auf den ersten Blick verwickelt zusammengesetzt zu sein scheinen. Zu den Verbindungen letzterer Art gehört auch wahrscheinlich der Träger der Farbe der bekannten Salicylsäure-Eisenreaktion.

A. Säuren.

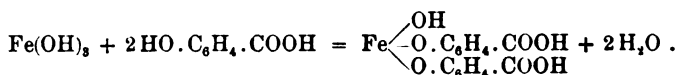
I. Salze der Disalicylatoferrisäure,



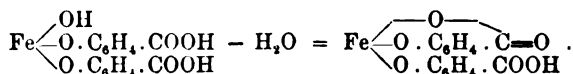
Versetzt man eine wäßrige Lösung von Eisenchlorid mit einer Kaliumsalicylatlösung, welche freies Kaliumhydroxyd in bestimmter Menge enthält, so entsteht keine Fällung von Ferrihydroxyd, sondern man erhält eine *tiefrote (nicht violette)* Lösung, aus der beim Verdunsten eine dunkel kupferrote Verbindung sich ausscheidet, welche aus 1 At. Eisen, zwei Salicylsäureresten und 1 At. Kalium besteht. Einen analog zusammengesetzten Körper erhält man aus Eisenchlorid, *Rubidiumsalicylat* und *Rubidiumhydroxyd*. Die Verbindungen lösen sich in wenig Wasser mit tiefroter Farbe, etwa mit der des Ferrirhodanids. Die Lösungen trüben sich aber infolge Zersetzung nach einiger Zeit unter Abscheidung pulveriger Körper. Fügt man sehr wenig Kaliumhydroxyd hinzu, so tritt vorübergehend eine gelbrote Färbung auf infolge Bildung der zweiten, unter II. zu beschreibenden Salicylatoferrisäure, aber bald scheidet sich Eisenhydroxyd aus. Salzsäure bewirkt Violettfärbung, ebenso Eisenchlorid (siehe hierüber Abschnitt C).

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß man es in diesen Verbindungen mit Alkalisalzen einer *Disalicylatoferrisäure*, $\left[\text{Fe} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \overset{\text{O}}{\text{COO}} \right)_2 \right] \text{H}$, zu tun hat. Diese gleicht der einbasischen violetten Dibrenzcatechinferri-

säure (s. oben S. 219): $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H}$; man wird daher annehmen dürfen, daß die Ferrisalicylsäure durch Bindung der Phenolsauerstoffatome der Salicylsäure mit dem Eisen zustande kommt:

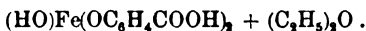


So formuliert wäre die Säure zweibasisch. Außerdem würde beim Eisen eine bis jetzt bei derartigen Ferrisäuren noch nicht beobachtete Hydroxylgruppe vorhanden sein, wir möchten daher annehmen, daß das Wasserstoffatom einer Carboxylgruppe mit jener Hydroxylgruppe unter Wasseraustritt reagiert, wobei ein sechsgliedriger Ring entsteht:



Diese Säure ist einbasisch, wie es die Zusammensetzung der von uns beobachteten Salze erfordert.

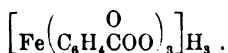
Wie oben S. 220 erwähnt, haben Hantzsch und Desch eine Ferrisalicylsäureverbindung dargestellt, welche sie als eine Säure ansehen. Sie erhielten diese durch Schütteln einer ätherischen Lösung von Salicylsäure mit einer Lösung von Eisenchlorid und Natriumacetat. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung schied sich der Körper in granatroten Prismen aus. Hantzsch und Desch sprechen ihn als eine Ferrisalicylsäure (mit Krystalläther) folgender Formel an:



Aber nach Hopfgartners und unseren Befunden enthalten die auf diese Weise entstehenden Ferrisalicylate *Essigsäure*, und wir sind geneigt, in ihnen Acetate der Hexasalicylatotriferribase zu erblicken, s. weiter unten S. 229.

Aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes fällt verdünnte Essigsäure nicht die Salicylatoferrisäure, sondern ein rotbraunes Salicylat der Hexasalicylatotriferribase, s. Abschnitt B, S. 226 und 236.

II. Salze der Trisalicylatoferrisäure,



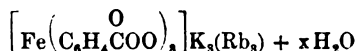
Fügt man zu einer konz. Lösung von Natriumsalicylat tropfenweise sehr verdünnte Eisenchloridlösung, so erhält man zuerst eine *feurig rotgelbe Lösung*; fährt man mit dem Zusatz des Eisenchlorids fort, so schlägt bei einem gewissen Punkte die Farbe in das dem *Ferrirhodanid ähnliche Rot* der Disalicylatoferrisäure (A, I) um. Aber auch diese Farbe bleibt bei weiterer Zugabe von Eisenchlorid nicht bestehen, sondern die Lösung wird schließlich *violett*, d. h. die gewöhnliche Eisensalicylsäurereaktion tritt auf.

Wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind, scheidet sich je nach der Konzentration früher oder später ein brauner pulveriger Niederschlag aus, von welchem im Abschnitt B die Rede sein wird.

Die erstmals, d. h. bei Überschuß von Natriumsalicylat auftretende *Rotgelbfärbung* kommt nach unseren Befunden der *Trisalicylatoferrisäure*, die darauf folgende *Rotfärbung* (ähnlich dem *Ferrirhodanid*) der *Disalicylatoferrisäure* und die schließlich auftretende *Violettärbung* wahrscheinlich einem *Ferrisalz* der *Disalicylatoferrisäure* (s. Abschnitt C) zu.

Aus der *wäßrigen* rotgelben Lösung lassen sich die Alkalisalze der Trisalicylatoferrisäure auch durch Zusatz von Alkalihydroxyd nicht zur Ausscheidung bringen, da sie leichter löslich sind, als die Alkalisalicylate, welche zuerst auskrystallisieren. Dagegen kann man sie aus *alkoholischer* Lösung gewinnen, wobei man von bestimmten Mengen Ferriacetat, Alkalisalicylat und Alkalihydroxyd ausgeht. Eisenchlorid läßt sich nicht verwenden, da man hierbei ein mit Alkalichlorid verunreinigtes Salz bekommt, welches man von jenem nicht mehr befreien kann. Wir haben ein Kalium- und ein Rubidiumsals

der Trisalicylatoferrisäure darstellen können, welchen die Formel



zukommt.

Die Salze stellen heller oder dunkler ziegelrot gefärbte, leuchtend krystallinische Pulver dar. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser mit derselben rotgelben Farbe, welche, wie oben beschrieben, bei Zusatz von Eisenchlorid zu überschüssigem Alkalisalicylat entsteht. Die Lösung bleibt aber nur kurze Zeit unverändert, es tritt bald Trübung infolge Abscheidung von Eisenhydroxyd ein. Dagegen ist sie beständig, wenn Alkalisalicylat hinzugefügt wird, sie kann dann sogar gekocht werden. Alkalien zersetzen sogleich unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Salzsäure bewirkt Violettfärbung — die bekannte Salicylsäure-Eisenreaktion (s. Abschnitt C). Dieselbe Violettfärbung erzeugt natürlich Eisenchlorid auch.

Die Säure entspricht ihrer Zusammensetzung nach vollständig der roten Tribrenzcatechinferrisäure (s. oben S. 219): $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{H}_3$. Das Eisen ist daher mit der Salicylsäure durch das Sauerstoffatom der Phenolhydroxylgruppe verbunden.

Die *Rotfärbung* (rotgelb oder ferrirhodanidrot), welche auftritt, wenn die Lösung eines Alkalisalicylates mit nicht überschüssigem Eisenchlorid versetzt wird, wurde schon früher beobachtet, zum erstenmal von Loewig und Weidmann.¹⁾

Eine solche Lösung wurde auch schon als *acidimetrischer Indicator*²⁾ benutzt. Setzt man sie zu einer zu

¹⁾ Pogg. Ann. 46, 83 (1839).

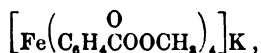
²⁾ H. Weiske, Journ. prakt. Chem. 12, 157 (1875). Jules Wolff, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 3, 600 (1900); Ann. Chim. Phys. [7] 81, 419 (1900). Gerock, Zentralbl. 1900, II, 1294. F. Glaser, Die Indicatoren, S. 110. J. Wolff vermutete in der roten Lösung das Alkalisalz einer Ferrisalicylatensäure, konnte aber weder die Säure, noch ein solches isolieren.

titrierenden Säure, so tritt Violettfärbung ein (s. oben); fügt man sodann Natriumhydroxyd hinzu, so nimmt die violette Farbe an Intensität zu, hierauf wird die Lösung ferrirhodanidrot (Bildung von Disalicylatoferrisäure), dann rotgelb (Trisalicylatoferrisäure) und schließlich bei ganz geringem Überschuß von Natriumhydroxyd gelb (Zersetzung der Salicylatoferrisäure).

Es sei schließlich noch bemerkt, daß bis jetzt weder die Disalicylato-¹⁾, noch die Trisalicylatoferrisäure in freiem Zustande isoliert wurden.

III. Kaliumsalz der Ferrisäure des Salicylsäuremethylesters.

Wenn bei den Salicylatoferrisäuren dem Sauerstoffatom der Phenolhydroxylgruppe die Bindung der Salicylsäure an das Eisen zufällt, mußte der Salicylsäuremethylester gleichfalls eine komplexe Methylsalicylatoferrisäure bilden. Man erhält auch tatsächlich das Kaliumsalz einer *Tetramethylsalicylatoferrisäure*,



aus einer alkoholischen Lösung von Ferriacetat und stark überschüssigem Salicylsäuremethylester auf Zusatz von alkoholischem Kaliumhydroxyd. Das Salz bildet ein matt-rotbraunes, krystallinisches Pulver. Es entspricht durchaus dem Kaliumsalz der *Tetraguajacolferrisäure*²⁾:

$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\overset{\text{O}}{\text{OCH}_3})_4]_{\text{K}}$. Die Existenz der Tetramethylsalicylatoferrisäure beweist unzweifelhaft, daß es die Phenolsauerstoffatome sind, die in den Salicylatoferrisäuren das Eisen mit der Salicylsäure verbinden.

¹⁾ Über die Verbindung, die Hantzsch und Desch als eine Disalicylatoferrisäure ansehen, s. unten S. 229. Über die Einwirkung von Essigsäure, bzw. Salzsäure auf die Salze der beiden Säuren s. oben S. 222 und 224.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2498 (1912).

B. Basen.**I. Salze der Hexasalicylatotriferribase,**

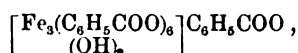
Versetzt man nicht zu verdünnte Lösungen von Natriumsalicylat mit Eisenchlorid in nicht zu geringer Menge (auf 4 Mol. Natriumsalicylat mindestens 1 Mol. Eisenchlorid), so scheiden sich aus den, wie oben S. 223 beschrieben wurde, je nach den Mengenverhältnissen des Natriumsalicylats und des Eisenchlorids, rotgelben, ferri-rhodanidroten oder violetten Lösungen rotbraune Niederschläge aus, welche sich, wenn man sie in der Fällungsflüssigkeit beläßt, ziemlich rasch verändern. Diese Veränderung kann man dadurch hintanhaltend, daß man schon vor dem Zusatz der einen Lösung Äther hinzufügt und nach der Fällung damit schüttelt. Der Äther entzieht der Flüssigkeit die bei der Reaktion freiwerdende Salicylsäure, wodurch bewirkt wird, daß der Körper keine Veränderung erleidet. Verbleiben dagegen die Niederschläge etwa 24 Stunden in der Fällungsflüssigkeit, so werden sie, wie Hopfgartner zuerst fand, schwarz und stellen nach unseren Untersuchungen Verbindungen dar, welche zur nächsten Gruppe (C) gehören.

Fällt man Natriumsalicylatlösungen mit Eisenchlorid in der *Hitze*, so scheiden sich gleichfalls rotbraune Niederschläge aus; diese werden in der Fällungsflüssigkeit krystallinisch¹⁾ und verändern sich auch bei längerem Liegen darin nicht weiter.

Sowohl der bei Gegenwart von Äther aus kalter Lösung gefällte Körper, als der in der Hitze erhaltene geben nach der Befreiung vom Äther und von beigemengter freier Salicylsäure (s. im experimentellen Teil) bei der Analyse Werte für Eisen und Salicylsäure, welche zum Verhältnis $\text{Fe}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}$ wie 3:7 führen. Hopfgartner fand für diesen Körper etwas andere Werte, nämlich 4:9.

¹⁾ Dies hat zuerst Hopfgartner beobachtet.

Diese Zusammensetzung ($\text{Fe}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}$ wie 3:7), sodann die rotbraune Farbe der Körper, ferner ihre Löslichkeit in Alkohol und besonders in Aceton, stellen sie in Parallele zu den Ferribenzoaten. Auch dort zeigt die Fällung von Natriumbenzoat mit Eisenchlorid das Verhältnis $\text{Fe}:\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ wie 3:7. Die Farbe ist eine ähnliche, ebenso lösen sich die Ferribenzoate in Alkohol und besonders in Aceton. Es war daher möglich, daß die rotbraunen Ferrisalicylate wie die Ferribenzoate konstituiert sein konnten. Diese hatten sich als *Benzoate* einer *Hexabenzooatotriferribase*¹⁾, z. B. der Körper 3:7 als das Monobenzoat:



erwiesen.

Um dies festzustellen, mußten von der vermeintlichen *Hexasalicylatoferribase* Salze mit anderen Säuren als der Salicylsäure dargestellt werden. Solche Salze erhielten wir aus *alkoholischen Lösungen von Eisenchlorid, -bromid*²⁾ und *-nitrat* und *Lithiumsalicylat*. Da man in alkoholischer Lösung arbeiten muß, sind Kalium- oder Natriumsalicylat nicht verwendbar, weil diese mit dem Eisenchlorid unter diesen Umständen eine Fällung von Kalium- bzw. Natriumchlorid geben würden.

Zur Darstellung von einigen mußte der alkoholischen Lösung etwas Wasser hinzugefügt werden. Die erhaltenen, ausgezeichnet krystallisierten Salze zeigten folgende Zusammensetzung:

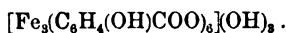
1. $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_7(\text{OH})\text{Cl} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O};$
2. $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_{12}(\text{OH})_3\text{Cl}_2 + 1\text{H}_2\text{O};$

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2662 (1912).

²⁾ Das durch Eindampfen von wäßrigen Lösungen von *Eisenbromid* dargestellte Bromid ist, wie wir feststellten, nicht FeBr_3 , sondern $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, es enthält also *zweiwertiges Eisen*. Dieser Gehalt an zweiwertigem Eisen verursacht bei gewissen Mengenverhältnissen zwischen Lithiumsalicylat und Eisenbromid die Bildung eines olivbraunen Körpers, der zweiwertiges Eisen enthält und zur Gruppe C gehört (s. S. 244).

3. $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_{11}(\text{OH})_4\text{Cl}_2 + 11\text{H}_2\text{O};$
4. $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_{11}(\text{OH})_4\text{Br}_2 + 11\text{H}_2\text{O};$
5. $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_{11}(\text{OH})_3\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}.$

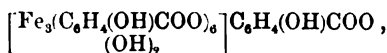
Von allen diesen Salzen enthält keines weniger als sechs Salicylsäurereste auf drei Eisenatome. Dies im Verein mit der in den wesentlichen Punkten bestehenden völligen Übereinstimmung dieser Salze mit den entsprechenden Ferribenzoaten berechtigt zu dem Schluß, daß auch den Salicylaten die analoge Base, nämlich die *Hexasalicylatotriferribase* zugrunde liegt:



Das 1. der obigen Salze ist hiernach das Chloridsalicylat der Base (I), das 2. ist eine Verbindung von 1 Mol. Chlorid mit 1 Mol. Chloridsalicylat der Base (II), das 3. ist eine Verbindung von 2 Mol. Chloridsalicylat mit 1 Mol. Salicylat der Base (III), das 4. ist wie das 3. konstituiert. Das 5. ist eine Verbindung von 1 Mol. Nitratsalicylat mit 1 Mol. Salicylat der Base (IV):

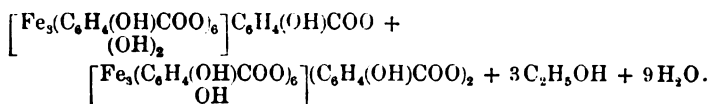
- I. $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_6]_{\text{OH}}^{\text{Cl}} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}.$
- II. $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_6]_{\text{(OH)}_3}^{\text{Cl}} +$
 $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_6]_{\text{OH}}^{\text{Cl}} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO} + 1\text{H}_2\text{O}.$
- III. $2[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_6]_{\text{OH}}^{\text{Cl}} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO} +$
 $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_6]_{\text{(OH)}_3} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO} + 11\text{H}_2\text{O}.$
- IV. $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_6]_{\text{OH}}^{\text{NO}_3} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO} +$
 $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_6]_{\text{(OH)}_3} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO} + 2\text{H}_2\text{O}.$

Hiernach kann kein Zweifel sein, daß das obige Salicylat 3:7 das *Monosalicylat der Hexasalicylatotriferribase* vorstellt:



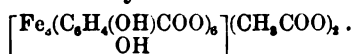
und ebenso ist ein aus diesem Salicylat durch Erhitzen

mit einer Lösung von Salicylsäure in Alkohol¹⁾ zu erhaltendes, gleichfalls gut krystallisiertes Salicylat mit dem Verhältnis $\text{Fe}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}$ wie 6:15 eine Verbindung von 1 Mol. *Monosalicylat* mit 1 Mol. *Bisalicylat* der Base:



Die Farbe der Salze schwankt zwischen rot und dunkel braunrot. Beim Schütteln der Salze mit Wasser nimmt dieses unter geringer Zersetzung derselben schwache Violettfärbung an, im übrigen sind sie in Wasser schwer löslich. Dagegen lösen sie sich wie die Salze der Benzoatoferribase in Alkohol und auch reichlich in Aceton. Verdünnte Säuren lösen die Salze unter Zersetzung mit violetter Farbe (s. Abschnitt C), sehr verdünnte Alkalien lösen bei vorsichtigem Zusatz mit rotgelber Farbe (vorübergehende Bildung von Trisalicylatosäure, S. 223), wobei aber rasch Zersetzung unter Abscheidung von Eisenhydroxyd eintritt.

Als ein Salz der Hexasalicylatoferribase und zwar als ein *Biacetat* sehen wir nun auch den oben S. 220 und 222 erwähnten, von Hantzsch und Desch dargestellten, in granatroten Prismen krystallisierenden Körper an. Er enthält, wie oben schon bemerkt wurde, *Essigsäure*. Es verhalten sich darin $\text{Fe}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}:\text{CH}_3\text{COO}$ wie 3:6:2. Schon diese Zusammensetzung spricht für unsere Auffassung der Verbindung als eines Biacetats der Hexasalicylatotriferribase:



Hantzsch und Desch sehen diesen Körper als die freie Disalicylatoferriisäure an, und sie führen zur Stütze ihrer Anschauung die Löslichkeit der Verbindung in Alkalien mit rotgelber Farbe an. Diese Löslichkeit in Alkalien zeigen aber auch (s. oben) die Salze der Hexa-

¹⁾ auch in Aceton oder Chloroform, s. S. 251.

salicylatotriферриbase, weil bei Gegenwart von Alkali die Salicylsäure mit Eisen in wäßriger und alkoholischer Lösung sofort eine Säure bildet. Diese vorübergehende Löslichkeit in verdünnten Alkalien kommt sämtlichen Eisensalicylsäureverbindungen zu, und sie beweist daher nicht, daß man es mit einer Säure zu tun hat. Der Gehalt der Verbindung an Essigsäure ist mit der Auffassung derselben als Salicylatoferrisäure schwer in Einklang zu bringen. Sodann entspricht die Farbe des Körpers vollständig den Salicylaten der Hexasalicylatotriферриbase. Endlich entstehen unter ähnlichen Umständen, unter welchen sich der Körper von Hantzsch und Desch bildet — eine Lösung von Eisenchlorid und Natriumacetat wird mit einer solchen von Salicylsäure in Äther geschüttelt und der Körper scheidet sich aus der ätherischen Lösung aus — nach unseren Erfahrungen Salicylate der Hexasalicylatobase. Wenn man nämlich einen der unter Abschnitt C zu beschreibenden Körper, welche Salze der Hexasalicylatotriферриbase mit Disalicylatoferrisäure vorstellen, mit einer Lösung von Salicylsäure in Alkohol kocht, erhält man ausschließlich Salicylate der Hexasalicylatotriферриbase. Die Salicylatotriферрисäuren gehen also unter diesen Umständen in die Base über, dasselbe geschieht in Aceton, und es ist wohl auch für ätherische Lösungen anzunehmen. Wir haben uns überzeugt, daß die Salicylate der Hexasalicylatotriферриbase in Äther allein und bei Gegenwart von Salicylsäure löslich sind, wonach auch die Bildungsweise des Körpers von Hantzsch und Desch in ätherischer Lösung mit der Auffassung, daß er ein Salz der Hexasalicylatotriферриbase ist, nicht im Widerspruch steht.

Im allgemeinen bildet sich die Hexasalicylatobase bei Gegenwart von Salicylsäure im Überschuß¹⁾, während

¹⁾ Dementsprechend wird aus einer Lösung des Kaliumsalzes der Disalicylatoferrisäure (S. 222) durch verdünnte Essigsäure das rotbraune Monosalicylat der Hexabase gefällt. Dieses geht in der Mutterlauge in ein Salz der Gruppe C (S. 236) über.

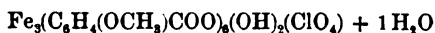
die Salicylatoferrisäuren dann entstehen, wenn entweder Alkalisalicylat im Überschuß oder Alkalihydroxyd oder auch die Hexasalicylatotriferribase bzw. Ferrisalzkationen vorhanden sind (s. hierüber auch S. 239 ff.).

II. Salze der Hexa-o-methoxybenzoatotriferribase,



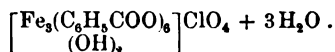
Bei der Hexabenzototriferribase kann es nur die Carboxylgruppe sein, vermitteltst welcher die Benzoesäure an das Eisen gebunden ist. Es ist daher natürlich, dies auch für die Hexasalicylatotriferribase anzunehmen. Hierfür spricht die große Ähnlichkeit der Salze beider Basen. Immerhin wäre es möglich gewesen, daß auch die Phenolhydroxylgruppe sich an der Bindung des Eisens mit der Salicylsäure beteiligt hätte. In diesem Falle hätte die an der Phenolhydroxylgruppe methylierte Salicylsäure, nämlich die o-Methoxybenzoesäure, die entsprechende Base nicht geben dürfen. Wie wir jedoch konstatierten, bildet diese Säure mit Leichtigkeit Salze der Hexa-o-methoxybenzoesäurebase.

Beim Versetzen der Lösung des Natriumsalzes der Säure mit Eisenchlorid erhält man einen gelben, je nach der Konzentration der Lösungen pulverförmigen oder krystallisierten Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen und getrocknet bei der Analyse das Verhältnis Eisen zu o-Methoxybenzoesäure wie 3:7 aufwies. Wie man sieht, ist es dieselbe Zusammensetzung, wie sie die Fällung von benzoe- und salicylsaurem Natrium mit Eisenchlorid zeigt, und welche, wie wir hinzufügen, auch den aus m- und p-oxybenzoesaurem Natrium und Eisenchlorid entstehenden Verbindungen zukommt (s. unten S. 232). Aus dieser Verbindung erhält man in alkoholischer Lösung mittelst Überchlorsäure ein Salz der Zusammensetzung



in orangegelben, glänzenden Blättchen. Genau dieselbe

Zusammensetzung zeigt ein Perchlorat der Hexabenzooato-triferribase¹⁾:

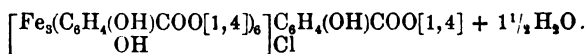


Man darf daher ohne Bedenken den Schluß ziehen, daß auch der obige Körper das Perchlorat der Hexa-o-methoxybenzoatoferribase darstellt und entsprechend der Ausgangskörper das o-Methoxybenzoat der o-Methoxybenzoatobase. Von den in dieser Abhandlung beschriebenen Triferribasen der Salicylsäure, der m- und p-Oxybenzoesäure (s. unten) und der o-Methoxybenzoesäure ist letztere die beständigste. Von ihr allein konnte das Salz einer anorganischen Säure durch direkte Einwirkung von dieser auf den Ausgangskörper dargestellt werden. Die Base bildet sich so gerne, daß der Ausgangskörper auch aus der warmen wäßrigen Lösung der *freien* o-Methoxybenzoesäure mit Eisenchlorid erhalten wird.

Aus der Existenz dieser Base kann man den Schluß ziehen, daß bei der Salicylatobase die Bindung des Eisens mit der Salicylsäure lediglich durch die Carboxylgruppe vermittelt wird.

III. Salze der Hexa-m-oxybenzoato- und Hexa-p-oxybenzoatotriferribase.

Aus m- und p-oxybenzoesaurem Natrium fällt Eisenchlorid braune, pulverförmige Niederschläge, von welchen derjenige aus der para-Säure beim Verbleiben in der Fällungsflüssigkeit im Laufe eines Tages krystallinisch wird. Das Verhältnis Eisen zu Säure war bei den Körpern wiederum 3:7. Man hat es daher auch in diesen Verbindungen mit dem m- bzw. p-Oxybenzoat der immer wiederkehrenden Triferribase jener Säuren zu tun. Es gelang bei der Parasäure ein Chlorid-p-oxybenzoat der Base durch Einwirkung von Eisenchlorid auf p-oxybenzoesaures Lithium (vgl. oben S. 227) in alkoholischer Lösung darzustellen:



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2665 (1912).

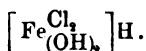
Den Körper aus p-oxybenzoesaurem Natrium und Eisenchlorid hat Hopfgartner zum ersten Male dargestellt, er hat auch beobachtet, daß die Fällung beim Verweilen in der Mutterlauge krystallinisch wird. Dagegen stimmen unsere Befunde über die Zusammensetzung der Verbindung mit den Angaben Hopfgartners nicht überein, wir finden Eisen zu Säure wie 3:7, Hopfgartner wie 1:2. Dabei erhielten wir für Kohlenstoff die gleichen Werte wie Hopfgartner, aber wir finden viel weniger Eisen. Hopfgartner stellt diesen Körper den im Abschnitt C von uns beschriebenen Salicylsäure-Eisenverbindungen an die Seite, in welche die Fällungen¹⁾ aus salicylsaurem Natrium und Ferrisalzen beim Verbleiben in der Mutterlauge allmählich übergehen, und welche nach unserer Auffassung Salze der Hexasalicylatotriferribase mit der Disalicylatoferrisäure vorstellen (s. S. 235 ff.). Diese Verbindungen zeigen aber ganz andere Eigenschaften als die Salze der Hexasalicylatotriferribase, dagegen stimmen diejenigen der Verbindung der p-Oxybenzoesäure mit Eisen in den wesentlichen Punkten (Zusammensetzung, Löslichkeit und ähnliche Farbe) mit denjenigen der Salze der Hexasalicylatobase überein. Der Körper muß daher zu den Salzen der in diesem Abschnitt (B) behandelten Basen gerechnet werden.

Es ist bemerkenswert, daß diese Fällung des p-oxybenzoesauren Natriums mit Eisenchlorid im Gegensatz zu derjenigen des Natriumsalicylats beim Verweilen in der Fällungsflüssigkeit sich nicht ändert. Ebenso wenig erleidet die Fällung des m-oxybenzoesauren Natriums in Berührung mit der Mutterlauge eine Veränderung.

Schließlich sei noch eine chlorhaltige Ferri-p-oxybenzoesäureverbindung erwähnt, welche man aus einer Lösung des Körpers 3:7 in überschüssiger, wäßriger Eisenchloridlösung in sehr schönen, gut ausgebildeten, dunkel granatroten Krystallen erhält. Hierbei ist zunächst

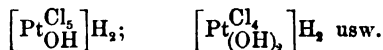
¹⁾ Daß diese Fällungen zuerst Salicylate der Hexasalicylatotriferribase vorstellen, wurde oben S. 226 ff. auseinandergesetzt.

schon die Löslichkeit des Ferri-p-oxybenzoats in Eisenchloridlösung bemerkenswert. Die Verbindung zeigt das Verhältnis $\text{Fe}:\text{Cl}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}[1,4]$ wie 1:1:1. Man wird annehmen müssen, daß in derselben die p-Oxybenzoatobase noch vorhanden ist, daß sie also 6 (oder ein Vielfaches von 6) p-Oxybenzoesäurereste enthält. Hierdurch wird das Verhältnis $\text{Fe}:\text{Cl}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}[1,4]$ wie 6:6:6. Nach Abzug der Hexa-p-oxybenzoatotriферribase bleiben 3 At. Eisen und 6 At. Chlor übrig. Das gesamte Eisen in der Verbindung ist dreiwertig. Es ist höchst wahrscheinlich, daß von diesen drei Eisenatomen jedes mit zwei Chloratomen eine Säure folgender Konstitution bildet:



Dies wäre eine Tetrachloroferrisäure, $[\text{FeCl}_4]\text{H}$, in welcher zwei Chloratome durch zwei Hydroxylgruppen ersetzt sind.

Die Säure mit vier Chloratomen ist bei Doppelsalzen des Eisenchlorids mit organischen Basen beobachtet worden¹⁾, z. B. beim Tetraäthylammonium-tetrachloroferriat, $[\text{FeCl}_4]\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Dagegen ist die Säure mit zwei Chloratomen und zwei Hydroxylgruppen bis jetzt nicht bekannt. Man kennt jedoch derartige Säuren vom vierwertigen *Platin*, z. B. eine Reihe von Chlorohydroxoplatinsäuren, welche durch schrittweisen Ersatz der Chloratome in der Platinchloridchlorwasserstoffsäure durch Hydroxylgruppen entstehen²⁾, z. B.

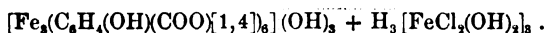


Man kann sich die Säure $[\text{FeCl}_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$ auch so entstanden denken, daß sich an das Oxychlorid $\text{FeCl}_2(\text{OH})$ Wasser anlagert: $\text{FeCl}_2(\text{OH}) + \text{OHH} = [\text{FeCl}_2(\text{OH})_2]\text{H}$. Die in Frage stehende Eisenchlorverbindung der p-Oxybenzoesäure kommt hiernach dadurch zustande, daß 1 Mol.

¹⁾ M. Scholtz, Arch. Pharm. 247, 534 (1909).

²⁾ A. Miolati, Zeitschr. anorg. Chem. 33, 251 (1903).

der dreisäurigen p-Oxybenzoatobase mit 3 Mol. der einbasischen Dihydroxodichloroferrisäure reagiert:



C. Verbindungen der Hexasalicylatotriferribase mit den beiden Salicylatoferrisäuren bzw. mit einer Salicylatoferrosäure.

I. Verbindungen der Hexasalicylatotriferribase mit Disalicylatoferrisäure.

Wie Hopfgartner zuerst feststellte, wird die aus Natriumsalicylat und Eisenchlorid entstehende rotbraune Fällung in der Mutterlauge etwa im Laufe eines Tages krystallinisch. Der Körper bildet dann ein *schwarzes*, glänzendes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop wetzsteinförmige, häufig büschelig oder kugelig aggregierte Kryställchen, von denen die feineren schmutzig braunviolett, die größeren dunkel braunrot durchscheinend sind. Zerrieben ist der Körper violett.

Wie wir oben S. 226 ff. ausführten, ist der zuerst entstehende *rotbraune* Niederschlag das Salicylat der Hexasalicylatotriferribase ($\text{Fe}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO} = 3:7$).

Für den *schwarzen Körper* fand Hopfgartner die Zusammensetzung $\text{Fe}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}$ wie 1:2. Nach unseren zahlreichen, an wiederholt dargestellten Präparaten ausgeführten Analysen¹⁾ ist das Verhältnis jedoch $\text{Fe}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}$ wie 4:9.

Ehe wir die Konstitution dieses Körpers erörtern werden, wollen wir die aus Natriumsalicylat und *anderen Ferrisalzen* entstehenden, welche ihm an die Seite zu stellen sind, kurz besprechen. Der aus Natriumsalicylat durch *Ferrinitrat* zuerst gefällte rotbraune Körper wird ebenfalls im Laufe eines Tages *schwarz* krystallinisch.

¹⁾ Es besteht bei den Analysen von Hopfgartner und bei den unsrigen Übereinstimmung in Beziehung auf den Kohlenstoff; dagegen finden wir für das Eisen Werte, welche in der Nähe von 13,7 liegen, Hopfgartner solche von etwa 15 Proz.

Er zeigt das Verhältnis $\text{Fe}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}$ wie 7:16. Der auf dieselbe Weise aus *Ferrisulfat* dargestellte Körper zeigt das Verhältnis 9:19, er ist *schwarzviolett*. Aus *Ferriacetat* und Natriumsalicylat erhielten wir je nach den Mengenverhältnissen drei Körper, von denen zwei zu der in Frage stehenden Gruppe gehören, der dritte wird weiter unten besprochen werden (S. 240). Aus einer Lösung von Natriumsalicylat und Ferriacetat, welche die Komponenten im Verhältnis Natriumsalicylat zu Eisen wie 3:1 enthält, bekommt man wiederum zuerst eine rotbraune Fällung; diese geht in der Mutterlauge in einen *violetten*, krystallinischen Körper¹⁾ mit dem Verhältnis $\text{Fe}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}$ wie 4:8²⁾ über. Aus Lösungen mit dem Verhältnis Natriumsalicylat zu Eisen wie 4:1 entsteht ein dem vorigen sehr ähnlicher, matt-violetter Körper der Zusammensetzung $\text{Fe}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}$ wie 7:15.

Die anscheinend verwickelten Verhältnisse in der Zusammensetzung dieser Körper klären sich in einfacher Weise durch die Annahme, daß es sich bei denselben um Verbindungen der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen, basischen und sauren Salicylsäure-Eisenkomplexe handelt. Daraus, daß nur eine Base, nämlich die Hexasalicylatotriферribase, beobachtet wurde, wird man schließen müssen, daß auch nur diese in den fraglichen Körpern vorhanden ist; dagegen sind zwei Säuren, nämlich die Disalicylato- und die Trisalicylatoferrisäure in Form von Alkalisalzen isoliert worden, und es fragt sich daher, welche von diesen beiden in den schwarzen, bzw. violetten Verbindungen enthalten ist. Aus der Zusammensetzung des violetten Körpers 4:8 geht hervor, daß es nur die Disalicylatoferrisäure sein kann, wenn man

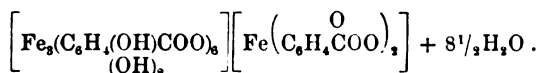
¹⁾ Diesen bekommt man auch durch Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf das Kaliumsalz der Disalicylatoferrisäure (S. 230, Anm. 1 u. S. 262).

²⁾ Zunächst wie 1:2. Aus der unten folgenden Besprechung geht aber hervor, daß mit 4 multipliziert werden muß.

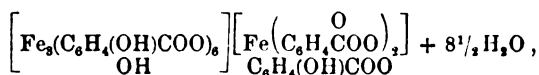
daran festhält, daß andererseits die Hexasalicylatoferri-
base das Kation der Verbindung bildet.

Dafür, daß die Disalicylatoferri-
säure das Anion in
der Verbindung vorstellt, spricht auch, daß wir Salze
der Trisalicylatoferri-
säure nur aus alkalischer Lösung
erhielten.

Der violette Körper 4:8 (aus Ferriacetat) stellt
dann einfach das Salz von 1 Mol. der Hexasalicylato-
triferri-
base mit 1 Mol. der Disalicylatoferri-
säure vor:

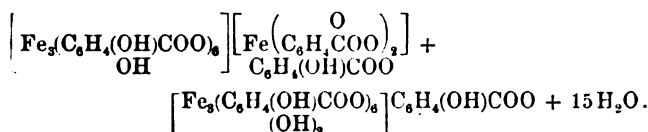


Der schwarze Körper 4:9 (aus Eisenchlorid) enthält im
Anion außerdem noch einen Salicylsäurerest:

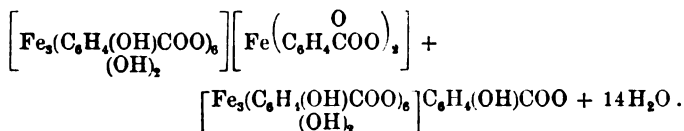


er bildet sonach ein sekundäres Salz der Base.

Der schwarze, aus Ferrinitrat erhaltene Körper 7:16
bildet eine Doppelverbindung des vorhergehenden Körpers
4:9 mit einem Monosalicylat der Hexasalicylatobase:

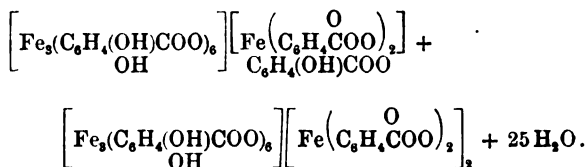


Der zweite mattviolette, feinnadelige Körper, welcher
aus Natriumsalicylat und Ferriacetat erhalten wird, zeigt
das Verhältnis Fe:C₆H₄(OH)COO wie 7:15. Wie er-
blicken in ihm eine Doppelverbindung des Körpers 4:8 mit
einem Mol. Monosalicylat der Hexasalicylatotriferri-
base:



Der aus Ferrisulfat gewonnene Körper mit dem Ver-
hältnis 9:19 ist eine Doppelverbindung des Körpers 4:9
mit einem Mol. eines Salzes, welches aus 1 Mol. Hexa-

salicylatotriferribase und 2 Mol. Disalicylatoferrisäure besteht:



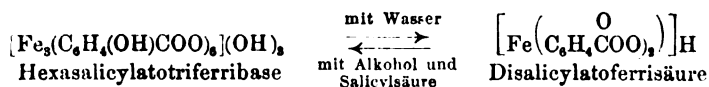
Diese Auffassung der schwarzen und violetten Körper als Salze der Hexasalicylatotriferribase mit der Disalicylatoferrisäure wird einmal dadurch gestützt, daß man durch Zusammenreiben des Monosalicylats der Hexabase mit dem Kaliumsalz der Disalicylatoferrisäure einen der schwarzvioletten Körper in der typischen Krystallform (Wetzsteine) erhält.

Sodann unterscheiden sich die Körper in allen ihren Eigenschaften von den Salzen der Hexasalicylatobase. Wir heben besonders ihre Unlöslichkeit in Alkohol, Aceton und Äther hervor, worin die Salze der Salicylatobase zum Teil sehr leicht löslich sind. Auch die völlig neue Farbe (violett) ist hier anzuführen. Zudem würden die Körper unter der Annahme, daß sie Salicylate der Hexasalicylatobase vorstellen, *sehr* ungewöhnlich zusammengesetzte Salze dieser Base repräsentieren.

Daß die Körper etwa Säuren vorstellen könnten, ist ausgeschlossen. Wäre der Körper 1:2 die freie Disalicylatoferrisäure, so müßte er die Farbe der von uns isolierten Alkalisalze jener Säure aufweisen. Dies ist aber ganz und gar nicht der Fall. Die wäßrige Lösung der Alkalisalze jener Säure ist ferrirhbdanidrot, während der Körper ausgesprochen violett ist.

Wenn man daher nicht an völlig neue, bis jetzt nicht beobachtete Komplexe denken will, ist unsere Ansicht über die Konstitution der Verbindungen die nächstliegende. Sie steht mit keiner unserer Beobachtungen über die Bildung und Eigenschaften derselben im Widerspruch.

Wir hatten oben S. 235 mitgeteilt, daß die violetten und schwarzen Körper aus den rotbraunen Fällungen, welche Ferrisalze mit Natriumsalicylat geben und welche das Monosalicylat der Hexasalicylatobase vorstellen (S. 226 ff.), entstehen, wenn diese in der Mutterlauge verbleiben. Da aber nach unserer Annahme die schwarzen und violetten Körper Salze der Disalicylatoferrisäure mit der Hexabase repräsentieren, muß die genannte Säure unter diesen Umständen entstehen und zwar entweder aus der Fällung allein oder unter Mitwirkung von Salicylsäure und Eisen, die sich in der Mutterlauge befinden. Daß die Salicylate der Hexasalicylatotriferribase schon allein die Neigung besitzen, in die schwarzen Körper (welche Disalicylatoferrisäure enthalten) überzugehen, zeigt sich darin, daß sie, aus der alkoholischen oder der Acetonmutterlauge herausgenommen, ihre rotbraune Farbe nicht lange behalten, sondern dunkler werden, und zwar um so mehr und um so rascher, je feuchter die Luft ist. Unter Wasser erfolgt die Umwandlung des rotbraunen Körpers in den schwarzen noch leichter.¹⁾ Andererseits werden die schwarzen und violetten Körper durch Erhitzen mit einer Lösung von Salicylsäure in Alkohol vollständig in Salicylate der Hexasalicylatobase verwandelt (s. oben S. 230), also die Disalicylatosäure in jene Base übergeführt:

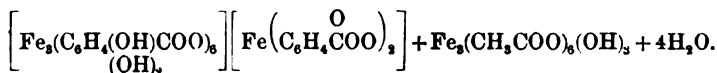


Alkohol allein bewirkt diese Umwandlung auch schon, aber nicht vollständig.

Von den Eigenschaften der Salze der Disalicylatoferrisäure mit der Hexasalicylato-triferribase ist mit am auffallendsten ihre *violette Farbe* (auch die schwarzen sind zerrieben violett). Bei der Vereinigung der beiden Komplexe tritt demnach eine neue Farbe auf. Obgleich

¹⁾ Wir haben aber nicht untersucht, ob sie vollständig ist.

die Verbindungen sehr schwer in Wasser löslich sind, erteilen sie ihm doch eine schwach violette Farbe. Wir halten es nun für möglich, wenn nicht für wahrscheinlich, daß diese identisch ist mit der Violettfärbung der bekannten *Salicylsäure-Eisenreaktion*, woraus hervorginge, daß diese Farbe Salzen der Disalicylatoferrisäure mit komplexen Ferrikationen zukommt. Ein solches kann z. B. der Hexaquokomplex des Ferrinitrats oder des Ferrisulfats oder verdünnter Lösungen des Ferrichlorids sein: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Derartige Ferrisalze der Disalicylatoferrisäure müssen jedoch viel leichter löslich sein als die Salze der Hexasalicylatobase mit jener Säure, daher die viel intensivere Violettfärbung, welche man bei Anstellung der Reaktion bekommt. Diesem Umstande schreiben wir es auch zu, daß es uns trotz vieler Bemühungen nicht gelungen ist, ein solches Salz zu isolieren. Dagegen war es uns möglich, ein Salz der Disalicylatoferrisäure darzustellen, welches gleichzeitig die Hexasalicylatoferribase und die *Hexaacetatotriferribase* enthält, somit ein basisches Salz vorstellt:



Dieses Salz löst sich nun in Wasser leichter als die violetten Verbindungen, aber wegen der roten Farbe der Hexaacetatotriferribase nicht rein violett, sondern rotviolett. Salzsäure färbt diese Lösung rein violett, weil sie die Hexaacetatobase zersetzt.

Wir möchten hier bemerken, daß auch die *Grünfärbung*, welche *Ferrisalze in Brenzcatechinelösungen* hervorrufen, sehr wahrscheinlich Ferrisalzen einer komplexen Ferrisäure, nämlich der *violetten Dibrenzcatechinferrisäure* zukommt; auch dort war es gelungen, ein sich grün lösendes Salz jener Säure mit der Hexaacetatotriferribase darzustellen.¹⁾ Hiernach würden gerade Ferrisalze

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 874 (1913).

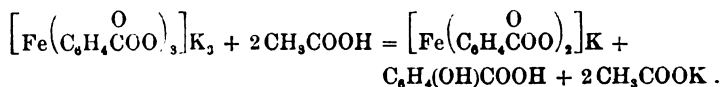
komplexer Ferrisäuren besondere Farben aufweisen. Dies ist übrigens auch beim *Berlinerblau* der Fall.

Wenn die Violettfärbung der gewöhnlichen Salicylsäurereaktion Ferrisalzen der Disalicylatoferri-säure zukommt, müssen die unter den verschiedenen Umständen auftretenden Violettfärbungen folgendermaßen erklärt werden. Wie wir oben S. 223 mitteilten, beobachtet man bei allmählich gesteigertem Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung von Natriumsalicylat zuerst Gelbrotfärbung, welche Farbe die Trisalicylatoferri-säure besitzt, sodann Ferrirhodanidrotfärbung, welche der Disalicylatoferri-säure eigen ist und schließlich Violettfärbung. Diese letztere erklärt sich einfach durch die Bildung eines Ferrisalzes der Disalicylatoferri-säure.

Selbstverständlich erhält man auch dieselbe intensive Violettfärbung bei Zusatz von Eisenchlorid zur Lösung eines Salzes der Disalicylatoferri-säure und ebenso durch verdünnte Salzsäure, in welchem letzterem Fall ein Teil der Salicylatoferri-säure unter Bildung von Eisenchlorid zersetzt wird.

Fügt man vorsichtig verdünnte Eisenchloridlösung zur gelbroten Lösung eines Alkalisalzes der Trisalicylatoferri-säure, so wird sie zunächst ferrirhodanidrot — Bildung von Disalicylatoferri-säure — und dann violett. Hierbei muß also zunächst der Übergang von Trisalicylatoferri-säure in Disalicylatoferri-säure stattfinden. Dieser erfolgt stets, wenn den Alkalisalzen der Trisalicylatoferri-säure durch Zusatz von Säuren Alkali entrissen wird. Die Trisalicylatoferri-säure ist nur beständig in Form ihrer Alkalisalze und besonders bei Gegenwart von Natriumsalicylat und nicht zu viel Alkalihydroxyd. Sie gleicht hierin der *tiefroten Tribrenzcatechinferri-säure*. Auch diese ist nur in Form ihrer neutralen Alkalisalze und bei Gegenwart von Alkalien beständig und geht auf vorsichtigen Zusatz von Säuren in die violette Dibrenzcatechinferri-säure über. Der entsprechende Übergang der Trisalicylatoferri-säure in die Disalicylatoferri-säure unter

dem Einfluß von Säuren erfolgt nach der Gleichung:



Wie Säuren wirkt nun auch Eisenchlorid.

Es entsteht ferner aus den Salzen der Hexasalicylatotriferribase beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure eine tiefviolette Lösung. Dies beruht darauf, daß, wie wir oben S. 239 schon auseinandersetzen, die Hexasalicylatotriferribase in wäßriger Lösung teilweise in Disalicylatoferrisäure sich umlagert (worauf die Bildung der schwarzen und violetten Körper aus dem Salicylat der Base beruht). Dies geschieht nun auch beim Erwärmen mit der sehr verdünnten Salzsäure. Diese bildet aber andererseits, indem sie einen Teil der Base zersetzt, Eisenchlorid, so daß die für die Bildung der Violettfärbung nötigen Komponenten, nämlich Disalicylatoferrisäure und Ferrisalz, vorhanden sind. Wie durch sehr verdünnte Salzsäure, so entsteht auch durch Erwärmen der Salze der Salicylatobase mit verdünnter Eisenchloridlösung Violettfärbung. Dies ist nach dem Vorhergehenden ohne weiteres verständlich.

Erwärmt man die schwarzen oder violetten Verbindungen, welche, wie oben S. 236ff. ausgeführt, Salze der Disalicylatoferrisäure mit der Hexabase vorstellen, mit sehr verdünnter Salzsäure oder Eisenchloridlösung¹⁾, so entsteht eine tiefviolette Lösung. Dies ist zu erwarten, da, wie wir oben ausführten, sowohl die Disalicylatoferrisäure als die Hexabase beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure und Eisenchloridlösung tief violett werden.

Es bleibt noch zu erörtern, wie die Violettfärbung einer wäßrigen Lösung von freier Salicylsäure durch Eisenchlorid zustande kommt. Der bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf Natriumsalicylat zuerst auftretende

¹⁾ Die Löslichkeit dieser Körper in Eisenchloridlösung mit tief violetter Farbe hat zuerst Hopfgartner beobachtet.

Körper ist ein Salicylat der Hexabase. Man darf wohl annehmen, daß auch bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf freie Salicylsäure zuerst diese Base entsteht. Diese gibt aber mit verdünnter Salzsäure und Eisenchloridlösung sofort Violettfärbung, indem sie mehr oder weniger in die Disalicylatoferrisäure übergeht.

Die Neigung zur Bildung der violetten Ferrisalze der Disalicylatoferrisäure scheint groß zu sein. Dies rührt vielleicht daher, daß diese Salze wenig dissoziiert sind.

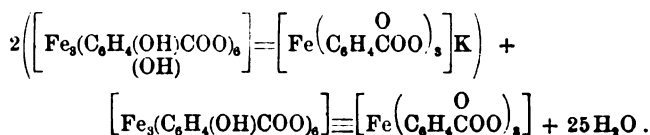
Wir haben oben S. 239 auseinandergesetzt, daß die in alkoholischer Lösung durchaus beständige Hexabase in wäßriger Lösung bestrebt ist, teilweise in Disalicylatoferrisäure überzugehen. Geschieht dies bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure oder Eisenchlorid, so bilden sich die violetten Ferrisalze dieser Säure. Behandelt man nun ein Salz der Base mit Natriumsalicylat- oder Natriumcarbonatlösung, so bilden sich je nach deren Menge die Alkalisalze der ferrirhodanidroten Di- oder der rotgelben Trisalicylatoferrisäure.¹⁾

Wenn, wie wir annehmen, die Eisenchlorid-Salicylsäurereaktion auf der Bildung von Ferrisalzen der Disalicylatoferrisäure beruht, ist es leicht erklärlich, daß auf ganz vorsichtigen Zusatz von verdünntestem Alkali zu einer solchen violetten Lösung die roten Alkalisalze der Salicylatoferrisäuren sich bilden. Dies kann man am einfachsten so konstatieren, daß man zur violetten Lösung gewöhnliches calciumbicarbonathaltiges Wasser hinzufügt; hierdurch tritt Rotfärbung infolge Bildung der Calciumsalze der Salicylatoferrisäuren ein.

¹⁾ Desgleichen lösen sich natürlich auch die schwarzen und violetten Körper, welche Verbindungen der Disalicylatosäure mit der Salicylatobase vorstellen, in Natriumsalicylat- oder Natriumcarbonatlösung zu den roten Alkalisalzen der Salicylatoferrisäuren.

II. Kaliumhaltiges Salz der Hexasalicylato-triferribase mit Trisalicylatoferrisäure.

Fügt man zu einer Lösung von 1 Mol. Eisenchlorid eine solche von 3 Mol. Kaliumsalicylat und 2 Mol. Kaliumhydroxyd und beläßt die in der rotgelben Lösung entstehende Fällung in der Mutterlauge, so verwandelt sie sich im Laufe eines Tages in einen schwarzen, krystallinischen Körper, der Eisen, Salicylsäure und Kalium im Verhältnis von 12:27:2 enthält. Dieser Körper, welcher auf ähnliche Weise entsteht wie die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen schwarzen und violetten Verbindungen, muß auch wie diese eine Verbindung der Hexasalicylato-base mit einer Salicylatoferrisäure sein. Er bildet sich in einer rotgelben, alkalisch reagierenden Lösung. Nach den Ausführungen von S. 223 und 236 enthalten aber rotgelbe, alkalische Lösungen vorwiegend die Trisalicylatoferrisäure. Hieraus muß man den Schluß ziehen (die analytischen Werte lassen sich auch nicht anders erklären), daß die Verbindung ein Salz der Trisalicylatoferrisäure ist. Dann ist die einfachste Annahme über den Bau des Körpers die, daß er besteht aus 2 Mol. eines Salzes der Trisalicylato-säure mit Kalium und zugleich mit Hexabase und ferner aus 1 Mol. eines Salzes der Trisalicylato-säure mit der Hexabase allein:



III. Salze der Hexasalicylatoferribase mit Disalicylatoferrosäure.

Wie oben S. 227 Anm. 2 schon ausgeführt wurde, enthält das durch Eindampfen von Eisenbromidlösung dargestellte Bromid zweiwertiges Eisen. Es entspricht der Formel $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Aus einer alkoholischen Lösung dieses Bromides erhält man auf Zusatz von Lithiumsalicylat im Verhältnis Fe:Li wie 1:3 in reichlicher

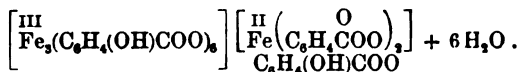
Ausbeute einen olivbraunen, krystallinischen Körper, welcher neben dreiwertigem Eisen und Salicylsäure auch zweiwertiges Eisen enthält, und zwar verhalten sich $\overset{\text{III}}{\text{Fe}}:\overset{\text{II}}{\text{Fe}}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}$ wie 3:1:9.

Man kann dieses Salz auch so darstellen, daß man eine alkoholische Eisenchloridlösung mit gepulvertem Eisen teilweise reduziert (s. im experimentellen Teil) und hierauf die alkoholische Lithiumsalicylatlösung hinzugefügt.

Daß diese Verbindung die Hexasalicylatotriferribase enthält, geht daraus hervor, daß Salze des dreiwertigen Eisens mit Alkalisalicylaten in alkoholischer Lösung diese Base geben. Da diese die 3 Atome dreiwertigen Eisens und außerdem 6 Salicylsäurereste beansprucht, bleiben 3 Salicylsäurereste und das 1 Atom zweiwertigen Eisens übrig. Man darf annehmen, daß das zweiwertige Eisen ebenso wie das dreiwertige mit Salicylsäure eine komplexe Säure bildet, wie auch z. B. Oxalsäure sowohl mit drei- als mit zweiwertigem Eisen zu komplexen Säuren sich verbindet. Es sind aber zwei Salicylatoferrosäuren denkbar, nämlich eine zweibasische mit 2 Mol. Salicylsäure und eine vierbasische mit 3 Mol. Salicylsäure:



Die Oxalsäure bildet mit Eisen lediglich die erstere Form. Daß diese auch in dem olivbraunen Salz enthalten ist, folgt aus der Zusammensetzung des anderen hierher gehörenden, sogleich zu beschreibenden Körpers, für welchen eine Trisalicylatoferrosäure ausgeschlossen ist. Hiernach ist der Körper ein Salz der Hexabase mit 1 Mol. Disalicylatoferrosäure und 1 Mol. Salicylsäure

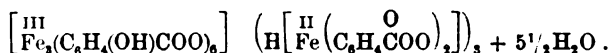


Die Verbindung ist somit ganz gleich gebaut, wie der unter Abschnitt C, I (S. 235 ff.) wiederholt genannte

schwarze Körper 4:9. Er unterscheidet sich von diesem nur dadurch, daß er an Stelle von 1 Mol. Disalicylatoferrisäure 1 Mol. Disalicylatoferrosäure enthält.

Entsprechend seinem Gehalt an zwei- und dreiwertigem Eisen gibt das Salz beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge eine schwarze Fällung, welche aus Fe_3O_4 und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ besteht.

Reduziert man sodann eine alkoholische Eisenbromidlösung mit gepulvertem Eisen weitgehend, so daß sehr viel Ferrosalz vorhanden ist, so bekommt man auf Zusatz von Lithiumsalicylat einen schwarzbraunen kristallinen Körper, welcher das Verhältnis $\overset{\text{III}}{\text{Fe}}:\overset{\text{II}}{\text{Fe}}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}$ wie 1:1:4 aufweist. Da derselbe zweifellos wiederum die Hexasalicylatotriferribase enthält, muß mindestens mit 3 multipliziert werden: 3:3:12. Zieht man die für diese Base erforderlichen 3 Atome dreiwertigen Eisens und sechs Salicylsäurereste ab, dann bleiben die 3 Atome des zweiwertigen Eisens und sechs Salicylsäurereste übrig; diese bilden miteinander 3 Mol. Disalicylatoferrosäure. Der Körper stellt hiernach ein saures Salz von 1 Mol. Hexabase mit 3 Mol. Disalicylatoferrosäure vor:



Experimenteller Teil.

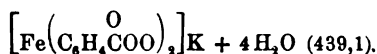
A. Salze der beiden Salicylatoferrisäuren und der Ferrisäure des Salicylsäuremethylesters.

1. Kaliumsalz der Disalicylatoferrisäure. (Vgl. oben S. 221).

Man löst 2,7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 50 g Wasser auf und gießt diese Lösung in eine solche von 5,5 g Salicylsäure und 3,9 g Kaliumhydroxyd in ebenfalls 50 g Wasser ($\text{Fe}:\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3:\text{KOH} = 1:4:7$), filtriert und läßt im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten. Das Salz scheidet sich in äußerst zarten, zu Kugeln aggregierten Nadelchen aus. Man wäscht rasch mit wenig Wasser und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Dunkel kupferrotes Pulver, in Wasser mit der Farbe des Ferrirhodanids löslich.

1,0318 g gaben 0,1912 Fe_2O_3 . — 0,6702 g gaben 0,1264 Fe_2O_3 . —
0,9639 g gaben 0,1904 K_2SO_4 . — 0,1669 g gaben 0,2308 CO_2 .



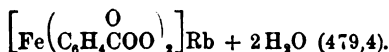
Ber.:	Fe	12,72	K	8,91	C	38,26
Gef.:	Fe	12,96; 13,19	K	8,86	C	37,71

2. Rubidiumsalz der Disalicylatoferrisäure.

Man löst 2,7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 50 g Wasser und gießt diese Lösung in eine solche von 4,1 g Salicylsäure und 6,1 g Rubidiumhydroxyd in ebenfalls 50 g Wasser ($\text{Fe}:\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3:\text{RbOH} = 1:3:6$), filtriert usw. wie beim Kaliumsalz.

Dunkel kupferrotes Pulver, bestehend aus kugelförmigen Aggregaten äußerst feiner Nadeln.

0,7390 g gaben 0,1236 Fe_2O_3 und 0,1986 Rb_2SO_4 . — 0,1418 g gaben 0,1808 CO_2 .



Ber.:	Fe	11,65	Rb	17,82	C	35,04
Gef.:	Fe	11,70	Rb	17,25	C	34,77

3. Kaliumsalz der Trisalicylatoferrisäure. (Vgl. oben S. 223).

Dieses Salz erhält man aus einer *alkoholischen* Lösung von Ferriacetat, Kaliumsalicylat und Kaliumhydroxyd im Verhältnis $\text{Fe}:\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3:\text{KOH} = 1:4:7$.

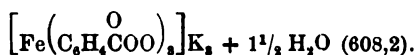
Man löst einerseits 4 g Kaliumhydroxyd in 40 g 96 prozentigem Alkohol, filtriert und fügt eine Lösung von 5,5 g Salicylsäure in 20 g Alkohol hinzu. Ein etwa entstehender Niederschlag löst sich beim Schütteln wieder auf. Andererseits löst man 2,2 g Ferriacetat¹⁾ in 15 g heißem Alkohol, filtriert und gießt das kalte Filtrat in die obige Lösung. Die Abscheidung des rotgelben Salzes beginnt meistens sogleich, zuweilen aber auch erst nach

¹⁾ $\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1325), s. Z. anorg. Chem. 67, 250 (1910).

einiger Zeit. In beiden Fällen stellt man die Lösung ins Vakuum über Schwefelsäure, um eine gute Ausbeute zu bekommen. Man wäscht mit Alkohol und trocknet über Schwefelsäure.

Das Salz stellt ein ziegelrotes Pulver dar, u. d. M. regelmäßig sechsseitige Blättchen. Die wäßrige Lösung ist feurig gelbrod, in Alkohol ist das Salz wenig löslich. Die übrigen Eigenschaften s. oben S. 224.

0,3024 g gaben 0,0402 Fe_2O_3 . — 0,4052 g gaben 0,1720 K_2SO_4 .
— 0,1362 g gaben 0,2049 CO_2 .



Ber.:	Fe	9,18	K	19,28	C	41,24
Gef.:	Fe	9,30	K	19,05	C	41,03

4. *Rubidiumsalz der Trisalicylatoferrisäure.*

Man verfährt wie beim Kaliumsalz und nimmt auf die oben angegebene Menge Salicylsäure und Ferriacetat 7,2 g Rubidiumhydroxyd. Das Salz ist etwas leichter in Alkohol löslich als das Kaliumsalz, seine Abscheidung erfolgt daher etwas langsamer.

Leuchtend orangerotes Pulver, u. d. M. rechtwinklige, vierseitige Blättchen.

0,5332 g gaben 0,0576 Fe_2O_3 und 0,2823 Rb_2SO_4 . — 0,1297 g gaben 0,1594 CO_2 .



Ber.:	Fe	7,38	Rb	33,89	C	33,32
Gef.:	Fe	7,55	Rb	33,89	C	33,52

5. *Kaliumsalz der Ferrisäure des Salicylsäuremethylesters.* (Vgl. oben S. 225).

Man löst 2,2 g Ferriacetat¹⁾ in 15 ccm heißem Alkohol, filtriert, fügt 22,5 g Salicylsäuremethylester hinzu und hierauf in einem Guß 15 ccm 10 prozentige alkoholische Kalilauge ($\text{Fe}:\text{Ester}:\text{KOH} = 1:15:3$). Das Salz scheidet sich sogleich aus; nach 2 Stunden trennt man

¹⁾ Siehe Anm. 1 S. 247.

es von der Mutterlauge und wäscht es mit absolutem Alkohol. Dann wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz riecht schwach nach Salicylsäuremethylester.

Matt rotbraunes Pulver, u. d. M. feine, hellbraune, durchsichtige, parallelaggregierte Nadelchen. Das Salz ist unlöslich in Wasser, beim Erhitzen damit tritt völlige Zersetzung ein.

0,3408 g gaben 0,0423 Fe_2O_3 . — 0,2303 g gaben 0,0302 K_2SO_4 .
— 0,1085 g gaben 0,2128 CO_2 .



Ber.:	Fe	7,99	K	5,56	C	54,93
Gef.:	Fe	8,7 ¹⁾	K	5,9	C	53,5 ¹⁾

B. Basen.

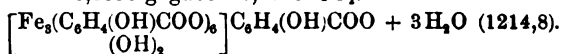
I. Salze der Hexasalicylatotriferribase.

1. Monosalicylat der Hexasalicylatotriferribase, ($\text{Fe}:\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 = 3:7$). (Vgl. oben S. 226).

a) Man überschichtet eine filtrierte Lösung von 4,8 g Natriumsalicylat in 50 g Wasser mit etwa 40 ccm Äther und fügt eine Lösung von 2,7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 50 g Wasser hinzu ($\text{Fe}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa} = 1:3$). Der sogleich entstehende Niederschlag sammelt sich in der Ätherschicht an; man nutsch ihn ab und trocknet ihn ohne Verzug im Vakuum über Schwefelsäure. Hierauf wird er zur Beseitigung etwa noch vorhandener Salicylsäure mit Äther gewaschen und sodann bei etwa 50° mehrere Stunden getrocknet. Der zuerst rotgelbe Körper wird hierbei braun. Er bildet ein feines Pulver, u. d. M. ohne erkennbare Krystallform. Er ist unzersetzt löslich in Alkohol, Aceton und Äther, dagegen wird er von Wasser zersetzt unter teilweisem Übergang in Disalicylato-säure (S. 239).

¹⁾ Die mangelhafte Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten rührt von der großen Zersetzlichkeit des Salzes her.

0,1650 g gaben 0,0328 Fe_2O_3 . — 0,1209 g gaben 0,0238 Fe_2O_3 . —
 0,1082 g gaben 0,1912 CO_2 . — 0,1282 g gaben 0,0256 Fe_2O_3 .
 — 0,1350 g gaben 0,2376 CO_2 .



Ber.: Fe 13,80

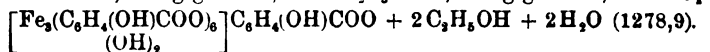
C 48,40

Gef.: Fe 13,91; 13,77; 13,97

C 48,19; 48,0

b) Wenn man in der Hitze fällt, kann man denselben Körper auch ohne Zusatz von Äther darstellen. Auf diese Weise hat ihn Hopfgartner zuerst erhalten. Wir folgten seiner Darstellungsvorschrift¹⁾ bis zur Auskrystallisation aus Alkohol und Äther, wuschen ihn jedoch mit Alkohol und trockneten ihn (s. unten), während Hopfgartner durch Waschen mit Äther einen Krystall-äther enthaltenden Körper erhält. Der von uns dargestellte enthält 2 Mol. Krystallalkohol, welche bei 40 bis 50° entweichen. Der alkoholhaltige Körper bildet ein glänzendes, dunkel rotbraunes, krystallinisches Pulver, u. d. M. rotbraune, durchscheinende, sehr gut ausgebildete, vielflächige Krystalle von rhomboedrischem Habitus. Der vom Alkohol befreite Körper bildet ein schwarzbraunes Pulver; da er sich aber noch in Aceton löst, hat er sonst keine Veränderung erlitten und ist nicht in einen Körper der Gruppe C übergegangen.

0,2424 g gaben 0,0466 Fe_2O_3 . — 0,1238 g gaben 0,2259 CO_2 . —
 0,2350 g gaben 0,0444 Fe_2O_3 . — 0,1374 g gaben 0,2465 CO_2 .



Ber.: Fe 13,10

C 49,73

Gef.: Fe 13,45; 13,22

C 49,77; 48,9

Analyse des vom Krystallalkohol und Krystallwasser befreiten Salzes.

0,4264 g gaben 0,0864 Fe_2O_3 = 14,17 Proz. Fe;

0,1466 g „ 0,2652 CO_2 = 49,34 „ C;

hiernach verhält sich $\text{Fe}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO} = 3:6,95$.

2. Sesquisalicylat der Hexasalicylatobase,

($\text{Fe}:\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 = 6:15$). (Vgl. oben S. 229.)

a) Man löst 5 g Monosalicylat der Hexabase in etwa 40 ccm mit Salicylsäure gesättigtem Aceton durch Er-

¹⁾ Monatsh. 29, 696 (1908).

wärmen, filtriert vom Ungelösten ab und läßt an der Luft verdunsten. Statt Aceton kann man auch Chloroform verwenden, das mit Salicylsäure gesättigt ist.

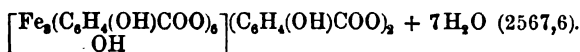
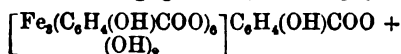
Der aus Aceton ausgeschiedene Körper bildet frisch dargestellt ein zinnoberrotes, glänzendes, krystallinisches Pulver, das jedoch nach kurzer Zeit fast schwarz wird. U. d. M. plattige, schlecht begrenzte Krystalle.

Aus Aceton erhaltenes Salz:

0,2966 g gaben 0,0554 Fe₂O₃. — 0,1456 g gaben 0,2606 CO₂. —
0,2820 g gaben 0,0510 Fe₂O₃.

Aus Chloroform erhaltenes Salz:

0,4742 g gaben 0,0880 Fe₂O₃. — 0,1603 g gaben 0,2891 CO₂.



Ber.: Fe 13,05

C 49,07

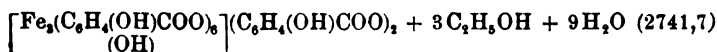
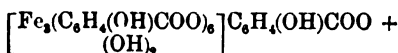
Gef.: Fe 13,06; 12,65; 12,98

C 48,81; 49,19

b) Dasselbe Salz, aber mit 3 Mol. Krystallalkohol erhält man, wenn man 5 g des Monosalicylates der Hexabase in etwa 30 g mit Salicylsäure gesättigtem Alkohol in der Hitze löst. Beim Verdunsten der filtrierten Lösung scheidet sich das Salz aus. Auch beim Erhitzen der schwarzen und violetten Körper, welche Verbindungen der Hexabase mit Disalicylatoferrisäure sind (Abschnitt C), mit Alkohol, der mit Salicylsäure gesättigt ist, entsteht dieses Salz (S. 239).

Dunkel rotbraunes, krystallinisches Pulver, u. d. M. dickplattige, schlecht ausgebildete Krystalle. Krystallalkohol (und Krystallwasser) entweichen beim Trocknen des Körpers bei etwa 45°. Hierbei wird er schwarzbraun.

0,2178 g gaben 0,0382 Fe₂O₃. — 0,2230 g gaben 0,0397 Fe₂O₃.
— 0,1703 g gaben 0,3038 CO₂.



Ber.:	Fe 12,22	C 48,58
Gef.:	Fe 12,27; 12,45	C 48,66

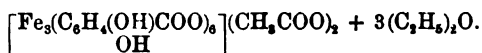
Analyse des vom Krystallalkohol und Krystallwasser befreiten Salzes.

0,2742 g gaben 0,0538 Fe_2O_3 = 13,72 Proz. Fe;

0,1206 g „ 0,2262 CO_2 = 51,17 „ C;

hiernach verhält sich $\text{Fe} : \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO} = 6 : 14,87$.

3. Biacetat der Hexasalicylatobase,



(Vgl. oben S. 229.)

Diesen Körper erhält man nach der Methode von Hantzsch und Desch, indem man eine wäßrige Lösung von Natriumacetat und Eisenchlorid mit einer solchen von Salicylsäure in Äther schüttelt. Daß die so dargestellten Körper Essigsäure enthalten, hat zuerst Hopfgartner konstatiert. Allerdings behauptet er, daß man bei bestimmtem Verhältnis zwischen Eisenchlorid, Salicylsäure und Natriumacetat (1:3:3) einen essigsäurefreien Körper bekomme. Dies halten wir für unwahrscheinlich denn wenn Acetate sowohl beim Verhältnis 1:5:5 (s. unten) als bei 1:3:1 (nach Hopfgartner) entstehen, ist es nicht verständlich, daß beim Verhältnis 1:3:3 ein essigsäurefreier Körper sich bilden sollte. Hantzsch und Desch geben keine Mengenverhältnisse an. Wir verfahren bei der Darstellung folgendermaßen: Es wurden 4,1 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 10,2 g Natriumacetat in 100 g Wasser gelöst und diese Lösung mit einer solchen von 10,4 g Salicylsäure in 50 ccm Äther geschüttelt ($\text{Fe} : \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 : \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 1 : 5 : 5$). Aus der tief dunkelroten ätherischen Lösung scheidet sich beim Verdunsten das Salz aus.

Es bildet granatrote, prismatische Krystalle. Wie Hantzsch und Desch, sowie Hopfgartner fanden, enthält der Körper Krystalläther. Zur Feststellung seiner Zusammensetzung wurde er zuerst nach 6 stündigem Verweilen im evakuierten Exsiccator analysiert,

unter der Annahme, daß der anhaftende Äther verdampft sei.

0,3194 g gaben 0,0579 Fe_2O_3 = 12,68 Proz. Fe;
 0,1368 g „ 0,2589 CO_2 = 51,61 „ C.
 Hieraus ergibt sich das Verhältnis Fe : C wie 3 : 56,8.

Hierauf trockneten wir das Salz bis zur annähernden Gewichtskonstanz bei 100°, was etwa 32 Stunden dauerte. Die namentlich im Anfang entweichenden Dämpfe rochen stark nach Essigsäure und Äther. Der Körper wurde hierbei schwarz, aber er löste sich nach wie vor in Aceton (S. 250).

1,1400 g verloren 0,2356 = 20,67 Proz. Gewichtsverlust;
 0,1400 g gaben, bei 100° getrocknet, 0,2562 CO_2 = 49,91 Proz. C;
 0,1477 g „ „ 100° „ „ 0,0332 Fe_2O_3 = 15,72¹⁾ Proz.
 Fe, wonach Fe : C = 3 : 44,3 sich verhalten.

Bei der jodometrischen Salicylsäurebestimmung nach Messinger und Vortmann²⁾ wurden sodann für 0,1712 g 57,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung verbraucht = 76,7 Proz. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}$.

Dies ergibt das Verhältnis $\text{Fe} : \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO} = 3 : 6$, oder Fe : C = 3 : 42.

Hiernach enthält dieser Körper noch 1 Mol. Essigsäure.

Das Verhältnis Fe : C im ursprünglichen Körper war wie 3 : 58.³⁾ Beim Trocknen waren Essigsäure und der

¹⁾ Dieser Eisenwert stimmt mit dem von Hantzsch und Desch bei einem gleichfalls getrockneten Körper gefundenen überein. Aber Hantzsch und Desch haben den Kohlenstoff in der Verbindung nicht bestimmt, so daß man nicht entscheiden kann, ob beide Körper identisch sind, wenn es auch wahrscheinlich ist.

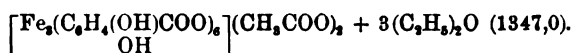
Hopfgartner hat in einem Körper, den er aus einer Lösung Eisen : Natriumacetat : Salicylsäure wie 1 : 3 : 1 dargestellt hat, nachdem er getrocknet war, dieselben Werte für Eisen und Kohlenstoff gefunden. Hieraus kann man schließen, daß er denselben Körper wie wir unter den Händen hatte.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2755 (1890).

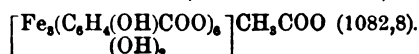
³⁾ Es wurde zwar 3 : 57 gefunden, aber da der Körper sechs Salicylsäurereste = 42 C enthält und die übrigen Kohlenstoffatome auf Äther und Essigsäure verteilt werden müssen, muß die Summe

gesamte Äther entwichen. Andererseits enthielt der getrocknete noch 1 Mol. Essigsäure. Die Differenz in den Kohlenstoffatomen des ursprünglichen und des getrockneten Körpers, nämlich $58 - 44 = 14$, muß auf Äther und Essigsäure verteilt werden. Diese 14 Kohlenstoffatome können 1 Mol. Essigsäure und 3 Mol. Äther zukommen. Der Verflüchtigung von diesen beim Trocknen bei 100° entspricht nun in der Tat der beobachtete Gewichtsverlust: Ber. 19,60; gef. 20,7 Proz.

Hieraus ergibt sich, daß der ursprüngliche Körper das Biacetat der Base mit 3 Mol. Krystalläther, der getrocknete das Monoacetat der Base ist.



Ber.:	Fe	12,44	C	51,67
Gef.:	Fe	12,68	C	51,61

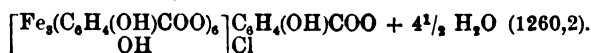


Ber.:	Fe	15,48	C	48,77	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}$	75,94
Gef.:	Fe	15,7	C	49,9	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}$	76,7

4. Chloridsalicylate der Hexabase. (Vgl. oben S. 228.)

Aus Eisenchlorid und Lithiumsalicylat in alkoholischer Lösung erhält man je nach den Mengen der Komponenten und nach dem Wassergehalt des Alkohols verschiedene Chloridsalicylate der Base.

a) Chloridsalicylat der Base,



Man löst 2,7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10 ccm Alkohol und fügt zu dieser Lösung eine solche von 2,9 g Lithiumsalicylat in ebenfalls 10 ccm Alkohol ($\text{Fe}:\text{Li} = 1:2$).¹⁾ Fast so-

der C-Atome eine gerade Zahl sein. Wir haben daher den obigen Wert auf 58 erhöht, da es höchstwahrscheinlich ist, daß beim Trocknen des Körpers eine kleine Menge des Äthers sich verflüchtigte.

¹⁾ Man erhält das Salz auch aus $\text{Fe}:\text{Li}$ wie 1:3.

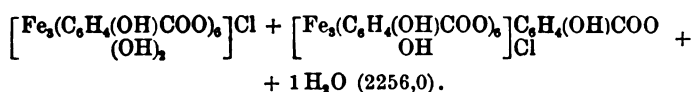
gleich scheidet sich das Chloridsalicylat in sehr guter Ausbeute schön krystallisiert aus. Nach einigen Stunden saugt man ab, wäscht mit Alkohol und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Rotes, jedoch bald nachdunkelndes, glänzendes Krystallpulver, u. d. M. länglich rechtwinklige, zu vielen treppenförmig aufeinandergeschichtete Täfelchen.

0,5110 g gaben 0,0973 Fe_2O_3 ¹⁾ und 0,0550 AgCl . — 0,2364 g gaben 0,0450 Fe_2O_3 und 0,0279 AgCl . — 0,6558 g gaben 0,1254 Fe_2O_3 u. 0,0680 AgCl . — 0,1541 g gaben 0,2631 CO_2 .

Ber.:	Fe 13,30	Cl 2,81	C 46,66
Gef.:	Fe 13,32; 13,32; 13,38	Cl 2,66; 2,92; 2,56	C 46,56

b) *Verbindung von 1 Mol. Chlorid mit 1 Mol. Chloridsalicylat,*

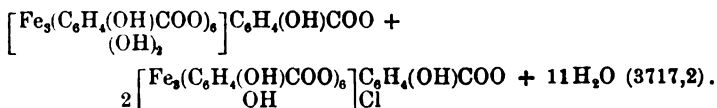


Man löst 2,7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 2,9 g Lithiumsalicylat je in einem Gemenge von 10 ccm 96 prozentigem Alkohol und 5 ccm Wasser (Fe:Li wie 1:2) und vermischt beide Lösungen. Es entsteht sogleich ein amorpher Niederschlag, der im Laufe von 2 Tagen krystallinisch wird und dann die Verbindung vorstellt. Man wäscht und trocknet den Körper wie den vorhergehenden. Hochrotes, krystallinisches Pulver, u. d. M. mehrseitige (sechsseitige?), zugespitzte Säulen, häufig zu Büscheln aggregiert.

0,5142 g gaben 0,1078 Fe_2O_3 und 0,0630 AgCl . — 0,6328 g gaben 0,1298 Fe_2O_3 und 0,0810 AgCl . — 0,4844 g gaben 0,0534 AgCl . — 0,1398 g gaben 0,2480 CO_2 .

Ber.:	Fe 14,85	Cl 3,14	C 48,40
Gef.:	Fe 14,66; 14,35	Cl 3,03; 3,17; 2,73	C 48,38

¹⁾ Man versetzt heiß mit reiner Natronlauge in mäßigem Überschuß und kann im Filtrat das Chlor bestimmen.

c) *Verbindung von 1 Mol. Salicylat mit 2 Mol. Chlorid-salicylat,*

Man löst 1,35 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 2,2 g Lithiumsalicylat ($\text{Fe}:\text{Li} = 1:3$) in je 5 g 90 prozentigem Alkohol, welchem fünf Tropfen Wasser zugesetzt sind, und vermischt beide Lösungen. Der sich sogleich ausscheidende Körper ist krystallinisch. Braunrotes, krystallinisches Pulver, u. d. M. längliche Blättchen mit abgerundeten Ecken, wohl Wachstumsanfänge.

0,5294 g gaben 0,1028 Fe_2O_3 und 0,0408 AgCl . — 0,5642 g gaben 0,1068 Fe_2O_3 und 0,0435 AgCl . — 0,1422 g gaben 0,2470 CO_2 .

Ber.:	Fe	13,52	Cl	1,91	C	47,46
Gef.:	Fe	13,58; 13,24	Cl	1,91; 1,91	C	47,37

5. *Bromidsalicylat der Hexabase.*

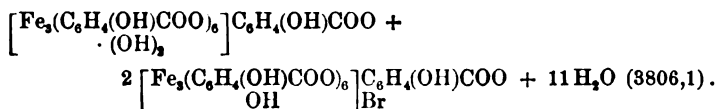
Man löst 6,0 g $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ in 15 g 96 prozentigem Alkohol, filtriert und vermischt mit einer filtrierten Lösung von 5,8 g Lithiumsalicylat in 20 g Alkohol ($\text{Fe}:\text{Li} = 1:2$). Die Ausscheidung des Körpers beginnt bald. Man verfährt wie beim Chlorid (S. 254) angegeben.

Dunkel carminrotes, krystallinisches Pulver, u. d. M. sehr schöne, schlanke, dachförmig begrenzte Prismen.

Das Salz stellt wie das Chlorid c (S. 256) eine Verbindung von 1 Mol. Salicylat mit 2 Mol. Bromidsalicylat der Base vor.

0,3795 g gaben 0,0718 Fe_2O_3 . — 0,6268 g gaben 0,1186 Fe_2O_3 . — 0,5476 g gaben 0,1038 Fe_2O_3 und 0,0560 AgBr . — 0,7294 g gaben 0,1406 Fe_2O_3 und 0,0738 AgBr . — 0,1604 g gaben 0,2712 CO_2 .

¹⁾ In der Preisliste von Merck als *Ferrum sesquibromatum* bezeichnet (vgl. oben S. 227).



Ber.: Fe 13,21 Br 4,20 C 46,35
 Gef.: Fe 13,23; 13,24; 13,26; 13,48 Br 4,35; 4,31 C 46,11

6. Nitratsalicylat der Hexabase.

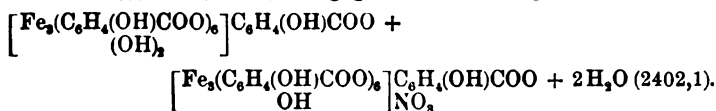
(Vgl. oben S. 228.)

Man löst 4,0 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 4,3 g Lithiumsalicylat ($\text{Fe}:\text{Li} = 1:3$) in je einem Gemenge von 8 ccm 90 prozentigem Alkohol und 2 ccm Wasser und vermischt die Lösungen. Der zuerst amorph ausfallende Niederschlag wird in der Mutterlauge im Laufe von 2 Tagen krystallinisch.

Rotgelbes, krystallinisches Pulver, u. d. M. lange, anscheinend rechtwinklig begrenzte Tafeln.

Der Körper stellt eine Verbindung von 1 Mol. Salicylat mit 1 Mol. Nitratsalicylat der Base dar.

0,2405 g gaben 0,0481 Fe_2O_3 . — 0,6692 g verbrauchten 2,94 ccm $\frac{1}{10}\text{-HCl.}^1$) — 0,1427 g gaben 0,2565 CO_2 .



Ber.: Fe 13,95 NO_3 2,58 C 48,96
 Gef.: Fe 13,99 NO_3 2,72 C 49,02

II. Salze der Hexa-o-methoxybenzoatotriferribase.

1. o-Methoxybenzoat der Base. (Vgl. oben S. 231.)

Beim Zusammengießen filtrierter Lösungen von 2,7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 5,2 g Natrium-o-methoxybenzoat in je 100 g Wasser ($\text{Fe}:\text{Na} = 1:3$) scheidet sich ein gelber, schwerer Niederschlag aus. Die Mutterlauge ist infolge der Anwesenheit von etwas Salicylsäure schwach violett gefärbt. Man kann den Körper bald von der

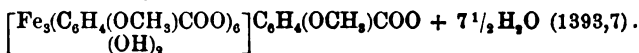
¹⁾ Die Salpetersäure wurde durch Reduktion zu Ammoniak mit „Devarda“-scher Legierung in alkalischer Lösung bestimmt

Mutterlauge trennen. Er wird mit Wasser gewaschen.¹⁾ So dargestellt bildet er meist äußerst kleine Nadelchen. In sehr schöner Form bekommt man ihn durch Versetzen einer warmen Lösung der freien o-Methoxybenzoesäure mit Eisenchloridlösung (Eisen zu Säure wie 1:3).

Diese Base ist, da sie keine freie Phenolhydroxylgruppe enthält, die beständigste von allen. Deshalb läßt sich auch das in Frage stehende Salz derselben aus der Säure selbst mit Eisenchlorid darstellen. Sie erinnert in dieser Hinsicht an die Hexabenzooatobase. In bezug auf die Farbe entfernt sie sich von der Salicylatobase und von den anderen Oxybenzooatobasen.

Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton, schwer löslich in Wasser.

0,2361 g gaben 0,0409 Fe_2O_3 . — 0,2561 g gaben 0,0429 Fe_2O_3 . —
0,1422 g gaben 0,2501 CO_2 .



Ber.:	Fe	12,02	C	48,22
Gef.:	Fe	12,12; 11,72	C	47,97

2. Perchlorat der Base.

Man löst 2,5 g des o-Methoxybenzoats der Base (Nr. 1) in 30 ccm 90 prozentigem Alkohol unter Zusatz von 5 ccm 20 prozentiger Überchlorsäure und stellt die Lösung ins Vakuum über Schwefelsäure. Man wäscht das auskrystallisierte Perchlorat mit verdünntem Alkohol und trocknet im evakuierten Exsiccator.

Orange gelbes, glänzendes krystallinisches Pulver, n. d. M. schlecht ausgebildete, sechsseitige Blättchen.

0,1850 g gaben 0,0352 Fe_2O_3 . — 0,3150 g gaben 0,0335 AgCl .²⁾
— 0,1178 g gaben 0,2038 CO_2 .

¹⁾ Er enthält eine sehr geringe Menge durch Waschen nicht zu entfernendes Chlor, welches von etwas beigemengtem Chloridsalicylat der Base herrühren dürfte.

²⁾ Zur Bestimmung der Überchlorsäure wurde mit Natriumcarbonat etwa 3 Stunden lang schwach geglüht.

$$\left[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{COO})_6 \right] \text{ClO}_4 + 1 \text{ H}_2\text{O} \text{ (1225,3).}$$

Ber.:	Fe	13,67	ClO ₄	8,12	C	47,02
Gef.:	Fe	13,31	ClO ₄	7,88	C	47,18

III. Salze der Hexa-m-oxybenzoato- und -p-oxybenzoato-triferribase.

1. m-Oxybenzoat der m-Oxybenzoatobase. (Vgl. oben S. 232.)

Man vermischt die filtrierten Lösungen von 2,7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 4,8 g Natrium-m-oxybenzoat ($\text{Fe}:\text{Na} = 1:3$) in je 50 g Wasser und läßt den sogleich entstehenden Niederschlag in der Mutterlauge etwa einen Tag liegen. Man wäscht den Körper zunächst mit Wasser, trocknet ihn hierauf im Vakuum über Schwefelsäure und wäscht ihn schließlich zur Beseitigung freier m-Oxybenzoesäure mit Äther.

Dunkelbraunes Pulver, ohne erkennbare Krystallform auch u. d. M. Der Körper löst sich wie die Salze aller übrigen Basen in Alkohol und Aceton.

0,4152 g gaben 0,0812 Fe_2O_3 . — 0,1336 g gaben 0,2284 CO_2 .
 $\left[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}[1,3])_6 \right] \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}[1,3] + 5 \text{ H}_2\text{O} \text{ (1250,8).}$

Ber.:	Fe	13,40	C	47,01
Gef.:	Fe	13,68	C	46,6

2. p-Oxybenzoat der p-Oxybenzoatobase. (Vgl. oben S. 232 ff.)

Man verfährt bei der Darstellung des Salzes genau wie bei derjenigen der vorhergehenden Verbindung. Die Fällung wird in der Mutterlauge krystallinisch. Die braunen, prismatischen Krystalle verkleben nach dem Waschen mit Äther miteinander, worauf der Körper ein dunkelbraunes Pulver bildet.

0,2850 g gaben 0,0548 Fe_2O_3 . — 0,1295 g gaben 0,2220 CO_2 .
 $\left[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}[1,4])_6 \right] \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}[1,4] + 5 \text{ H}_2\text{O} \text{ (1250,8).}$

Ber.:	Fe	13,40	C	47,01
Gef.:	Fe	13,45 ¹⁾	C	46,75 ¹⁾

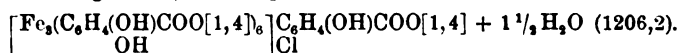
¹⁾ Wie wir oben S. 233 erwähnt haben, hat Hopfgartner (a. a. O. S. 709) für Kohlenstoff annähernd denselben Wert (46,25) wie wir gefunden, dagegen für Eisen beträchtlich mehr (15,3).

3. *Chlorid-p-oxybenzoat der p-Oxybenzoatobase.*

Man löst 5,4 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 4,3 g Lithium-p-oxybenzoat ($\text{Fe}:\text{Li} = 1:1,5$) in je einem Gemenge von 20 ccm 90 prozentigem Alkohol und 8 ccm Wasser, vermischt die Lösungen, filtriert und stellt ins Vakuum über Schwefelsäure. Erst wenn die Lösung ziemlich konzentriert geworden ist, krystallisiert das Salz aus. Man wäscht es mit verdünntem Alkohol und trocknet es über Schwefelsäure.

Braunes, krystallinisches Pulver, u. d. M. gelb durchscheinende Krystalle von rhomboedrischem Habitus.

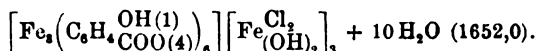
0,2970 g gaben 0,0594 Fe_2O_3 und 0,0383 AgCl . — 0,1346 g gaben 0,2403 CO_2 .



Ber.:	Fe	13,89	Cl	2,94	C	48,75
Gef.:	Fe	13,99	Cl	3,19	C	48,69

4. *Dihydroxo-dichloroferriat der p-Oxybenzoatobase.*

(Vgl. oben S. 234.)



Man löst einige Gramm des p-Oxybenzoats der Hexabase (Nr. 2 S. 259) in verdünnter Eisenchloridlösung, welche 5 Proz. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ enthält, filtriert und läßt im Vakuum über Schwefelsäure auskrystallisieren. Hierbei kommt es vor, daß außer dem Salz, welches rote Krystalle bildet, noch farblose p-Oxybenzoesäure sich aus scheidet. Von dieser befreit man das Salz, nachdem man es von der Mutterlauge getrennt hat, durch rasches Waschen mit starkem Alkohol. Schließlich trocknet man wieder im Vakuum über Schwefelsäure.

Das Salz bildet sehr schöne, granatrote, vielfächige, gut ausgebildete Krystalle von bis 3 mm Kantenlänge. Es ist außerordentlich leicht löslich in Wasser und

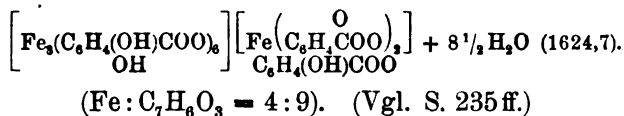
Alkohol, während sonst die Salze aller dieser Basen in Wasser sehr schwer löslich sind.

0,2838 g gaben 0,0824 Fe_2O_3 und 0,1455 AgCl . — 0,1329 g gaben 0,1450 CO_2 .

Ber.:	Fe	20,29	Cl	12,88	C	30,51
Gef.:	Fe	20,31	Cl	12,68	C	30,45

C. Verbindungen der Hexasalicylatoferribase mit Salicylatoferrisäuren bzw. einer Salicylatoferrosäure.

1. Disalicylatoferriat-salicylat der Hexasalicylatotriferribase,



Diesen Körper hat Hopfgartner zuerst rein dargestellt, hat ihm aber auf Grund von Eisenbestimmungen, die nach unseren wiederholten Analysen verschiedener Präparate wesentlich zu hoch sind, eine falsche Formel zugeteilt. Wir bereiteten den Körper wie Hopfgartner: Man löst 2,7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 4,8 g Natriumsalicylat (Fe:Na = 1:3) in je 50 ccm Wasser, vermischt die Lösungen und beläßt den entstandenen, rotbraunen Niederschlag (s. S. 226 und 249) etwa einen Tag lang in der Mutterlauge. Hierbei verwandelt er sich in das *schwarze*, krystallisierte, in der Überschrift genannte Salz. Man wäscht dieses zuerst mit Wasser, sodann zur Beseitigung der Salicylsäure mit Alkohol. Dieser läuft so lange braun durch, als Salicylsäure vorhanden ist, was daher rührt, daß eine Lösung von Salicylsäure in Alkohol den Körper unter Bildung eines Salicylats der Hexabase löst (s. oben S. 230 und 251).

Glänzendes, krystallinisches, schwarzes, zerrieben violett Pulver, u. d. M. wetzsteinförmige, häufig büschelig oder drusenförmig aggregierte Kryställchen, von denen die feineren schmutzig braunviolett, die größeren dunkel braunrot durchscheinend sind.